

Количественные методы определения содержания монтмориллонита в бентонитовых глинах

П.Е. Белоусов^{1*}, Б.В. Покидько², С.В. Закусин^{1,3}, В.В. Крупская^{1,3,4}

¹Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия

²МИРЭА - Российский технологический университет, Москва, Россия

³Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁴Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН, Москва, Россия

Данная статья посвящена сравнению различных методов количественного определения содержания монтмориллонита в бентонитовых глинах. Исследования проводились на образцах природных бентонитовых глин крупных промышленных месторождений России и стран СНГ: 10й Хутор (Республика Хакасия), Зырянское (Курганская область), Даш-Салахлинское (Республика Азербайджан), Динозавровое (Республика Казахстан). Все образцы, отобранные для исследования, характеризуются высоким содержанием монтмориллонита (более 70%). В качестве эталонных значений содержаний монтмориллонита использовались данные рентгенодифракционного анализа по методу Ритвельда. В качестве тестируемых методик применялись наиболее распространенные как в научно-исследовательском, так и промышленном секторе России подходы, основанные на адсорбции смеси красителей родамина бж и хризоидина (ГОСТ 28177-89), адсорбции красителя метиленового голубого и адсорбции комплекса меди (II) с триэтилтетраамином (Cu-trien), а также термических характеристик после насыщения органическими соединениями. Наилучшую сходимость значений содержания монтмориллонита показали модифицированные методики, основанные на адсорбции красителя метиленового голубого и адсорбции комплекса Cu-trien. Для остальных методик характерна большая ошибка измерений. Общей проблемой данных методик является сверхэквивалентная адсорбция на высокозарядных щелочных бентонитах и пониженная адсорбция на щелочноземельных бентонитах, а также влияние примесных кристаллических и аморфных минеральных фаз, способных к сорбции в составе бентонита. Результаты исследований могут применяться для сопоставления результатов содержания монтмориллонита, приводимых различными авторами в научных публикациях и используемых на производстве.

Ключевые слова: бентонит, монтмориллонит, рентгеновская дифракция, термический анализ, адсорбция, органические красители

Для цитирования: Белоусов П.Е., Покидько Б.В., Закусин С.В., Крупская В.В. (2020). Количественные методы определения содержания монтмориллонита в бентонитовых глинах. *Георесурсы*, 22(3), с. 38–47. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2020.3.38-47>

Введение

Бентонитовые глины являются ценным минеральным сырьем. Благодаря своим связующим и сорбционным свойствам, склонности к набуханию и высокой термической стойкости, бентонит стал незаменимым сырьем в различных отраслях промышленности. Наиболее важными направлениями применения бентонитовой глины в России являются (по объему потребления): металлургия, где бентонит применяется в роли связующего компонента при окомковании железорудного концентрата; в бурении – для производства буровых растворов; в литейном производстве – при изготовлении песчано-глинистых форм для литья чугуна; в сельском хозяйстве и медицине. Всего насчитывается более 200 направлений использования бентонита (Белоусов, Крупская, 2019).

Основными пороодообразующими компонентами в бентонитовой глине являются минералы группы смектита, в частности монтмориллонит (ММТ). Именно его содержание зачастую является определяющим фактором при выборе сырья для промышленных нужд.

Монтмориллонит относится к классу слоистых алюмосиликатов группы диоктаэдрических смектитов и представляет собой слой 2:1, состоящий из Si-O тетраэдрических сеток, сочлененных посередине с Al-OH октаэдрической сеткой (Дриц, Коссовская, 1990; Guggenheim et al., 2006). Ввиду изоморфных замещений Al³⁺ на Mg²⁺ и Fe²⁺ в октаэдрических сетках (преимущественно) и небольшой доли изоморфных замещений Si⁴⁺ на Al³⁺ в тетраэдрических сетках, слой монтмориллонита имеет отрицательный заряд порядка 0.3–0.6 ф.ед., который нейтрализуется обменными межслоевыми гидратированными катионами Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ и др. Подобное строение приводит к лабильности структуры монтмориллонита, делает доступными для адсорбции внешние и внутренние поверхности в кристаллитах и обеспечивает высокое набухание и высокую сорбционную способность по отношению к тяжелым металлам, радионуклидам и другим опасным для здоровья человека антропогенным компонентам.

В настоящее время, наиболее корректным методологическим подходом для расчета количественного содержания кристаллических минеральных фаз в смеси (породе, грунте, материале) считается рентгеновская дифракция с применением метода Ритвельда (Крупская, Закусин, 2019; Zhou et al., 2018; Motoso et al., 2006; Srodon et al.,

* Ответственный автор: Петр Евгеньевич Белоусов
E-mail: pitbl@mail.ru

2001). Анализ содержания глинистых минералов является нетривиальной задачей, требует специализированного оборудования и работы опытных аналитиков. Микронный и субмикронный размеры агрегатов глинистых частиц, сложное строение кристаллитов, наличие смешанослойных образований и многочисленных примесей затрудняет диагностику глин. С развитием приборной и аналитической базы совершенствовались и методы контроля содержания монтмориллонита в бентонитовой глине. При этом стоит понимать, что большинство горно-обогачительных комбинатов и литейных предприятий берут свое начало с середины двадцатого века и зачастую используют старые методики, не требующие дорогостоящего оборудования и узконаправленных высококвалифицированных специалистов по диагностике глинистых минералов.

Основные методы определения содержания монтмориллонита связаны с расчетом величины адсорбции органических красителей. Несмотря на то, что эти методы устарели, имеют большую погрешность и, по сути, определяют сорбционную способность монтмориллонита, а не его содержание, они до сих пор применяются на большинстве российских предприятий. К ним относится метод определения монтмориллонита, описанный в ГОСТ 28177-89 «Глины формовочные бентонитовые». Помимо отраслевых стандартов к общепринятым методам относится оценка содержания монтмориллонита по величине емкости катионного обмена (ЕКО) бентонитовой глины. К наиболее распространенным методам определения ЕКО можно отнести методы по адсорбции красителя метиленового голубого (МГ) и триэтилтетраминного комплекса меди (Cu-trien) (Kahr, 1998; Kaufhold et al., 2002). В литературе встречаются и более редкие методики количественного определения монтмориллонита, требующие специализированного оборудования, например, термогравиметрический анализ предварительно насыщенных этиленгликолем образцов (Holtzer et al., 2009, 2011; Nieto et al., 2008).

Результаты определения ММТ с использованием вышеперечисленных и им подобных методик зависят от особенностей строения того или иного монтмориллонита и состава примесей в бентонитовой глине, которые, в свою очередь, связаны с геологическими условиями образования и преобразованиями, структурными особенностями и характеристиками минерального состава в целом. Присутствие в породе таких минералов как цеолит, аморфный кремнезем, кристобалит, кальцит, а также других глинистых минералов (вермикулит, каолинит, галлуазит, палыгорскит и др.) значительно влияет на показатели адсорбции органических красителей и, как следствие, на результаты измерений содержания монтмориллонита. Основными факторами, влияющими на результаты количественного определения монтмориллонита, являются (Kaufhold et al., 2002; Dormann, Kaufhold, 2009): емкость катионного обмена; состав обменных катионов (соотношение щелочных и щелочноземельных катионов); общий заряд слоя; плотность заряда слоя; минеральный состав (наличие примесей других минеральных фаз, способных к адсорбции органических красителей); объем микро- и мезапор; размер глинистых частиц; наличие рН-зависимого заряда и, как следствие, величина рН глинистой суспензии; наличие водорастворимых солей.

Целью данной статьи является сравнение основных методов определения содержания монтмориллонита, основанных на адсорбции органических веществ с результатами количественного минерального анализа по методу рентгеновской дифракции, как наиболее достоверного и общепризнанного метода, о чем говорилось выше. В работе приведены результаты измерения содержания ММТ в бентонитовых глинах и сделаны выводы об особенностях выявленных различий.

Материалы и методы

В качестве объектов исследования были выбраны природные образцы бентонита из крупных месторождений России и стран СНГ, отличающиеся различным генезисом, структурными особенностями и составом межслоевого комплекса: 10й Хутор (Республика Хакасия), Зырянское (Курганская область), Даш-Салахлинское (Республика Азербайджан), Динозавровое (Республика Казахстан). Бентониты Динозаврового месторождения близки по составу и свойствам к известным бентонитам Таганского месторождения (Krupskaya et al., 2017) и представляют собой одну бентонитоносную провинцию. При этом образцы подбирались таким образом, чтобы содержание монтмориллонита (по данным рентгенодифракционного анализа, как будет показано ниже) было достаточно высоким и близким во всех образцах (Крупская и др., 2020).

Количественное определение содержания минералов методом рентгеновской дифракции

Рентгенодифракционный анализ (РДА) проводился при помощи рентгеновского дифрактометра Ultima-IV фирмы Rigaku (Япония). Рабочий режим – 40 кВ, 40 мА, медный анод, никелевый фильтр, диапазон измерений – $3-65^\circ 2\theta$, шаг по углу сканирования $0.02^\circ 2\theta$, фиксированная система фокусирующих щелей. Для ускорения съемки и повышения качества экспериментальных данных использовался полупроводниковый детектор нового поколения – DTex/Ultra: скорость сканирования – $5^\circ 2\theta/\text{минута}$. Исследование состава образца проводилось при использовании неориентированных препаратов, что обеспечивает максимальную разориентацию частиц, необходимую для получения качественных дифракционных картин для расчета количественного минерального состава (Крупская, Закусин, 2019).

Диагностика минерального состава проводилась методом сопоставления экспериментальной и эталонных (из базы данных PDF-2) дифракционных картин в программном пакете Jade 6.5, компании MDI. Количественное определение минерального состава осуществлялось методом полнопрофильной обработки рентгеновских картин от неориентированных препаратов (модифицированный метод Ритвельда). Погрешность расчетов количественных содержаний по методу Ритвельда обычно оценивается в 2–3 %. Ошибка определения складывается из ошибок расчета для каждой фазы и дается в массовых процентах. При этом, для отдельных фаз ошибка определений будет отличаться и может составлять от 0.5 до 2–3 %. Присутствие или отсутствие каолинита проверялось по наличию диагностических полос поглощения на ИК-спектрах бентонитов.

Методика расчета содержания глинистых и не глинистых минералов в смеси методом РДА является общепризнанной в мировой научной практике, о чем свидетельствуют результаты международного конкурса по количественному анализу Reynolds Cup (www.clays.org; Omotoso et al., 2006), и была выбрана как эталонная, с результатами которой сравниваются все прочие расчеты.

Количественное определение содержания ММТ методом термогравиметрического анализа

Количественное определение содержания монтмориллонита проводилось в соответствии с методикой F. Nieto (Nieto et al., 2008), основанной на определении потери массы образцов бентонита, насыщенных парами этиленгликоля. Согласно данной методике, наиболее стабильные показания потери массы демонстрируют глинистые образцы, переведенные в монокатионную магниевую форму, для чего природные образцы дважды насыщаются 1М раствором $MgCl_2$ с последующей многократной промывкой для удаления избытка солей. Насыщение этиленгликолем (ЭГ) осуществляется при температуре 60 °С в течение 3 суток.

По мнению авторов разработанной методики (Nieto et al., 2008), предлагаемый метод является недорогим и простым в применении, может использоваться в дополнение к рентгеновской дифракции, в том числе и при диагностике диоктаэдрического Al-сметкита (монтмориллонита) в почвах. Для получения количественной взаимосвязи между потерей массы и содержанием ММТ, авторы методики подготовили 8 искусственных смесей. Построив графики зависимости потерь массы в разных температурных интервалах от заведомо известного значения содержания монтмориллонита, было выведено уравнение пересчета для интервала 100–450 °С:

$$y = 3.96x - 4.05 \quad (R2 = 0.96), \quad (1)$$

где x – потеря массы образца (в масс. %) в температурном интервале от 100 до 450 °С, y – содержание монтмориллонита, %.

Наибольшие потери массы за счет десорбции H_2O , CO_2 и CH_3-CNO происходят до 300 °С, после чего потери резко уменьшаются и практически заканчиваются при 450 °С. По этой причине был выбран верхний температурный предел в значении 450 °С. При этой температуре десорбция CO_2 почти завершена, но октаэдрические сетки алюмосиликатов еще стабильны, так как потери гидроксидов из октаэдрических сеток большинства глинистых минералов лежат в температурном диапазоне 500–700 °С. Ниже 100 °С потеря массы соответствует потере поверхностной (атмосферной) влаги.

Для стабилизации значений влажности (Paterson, Swaffield, 1987) и стандартизации эксперимента, авторами данного метода предлагалось перевести образец ММТ в магниевую форму и максимально насытить парами ЭГ.

Термогравиметрический анализ (ТГ) анализ исследуемых образцов выполнялся на приборе EXSTAR TG/DTA 7300 (SII). Образцы нагревали в корундовых тиглях с постоянной скоростью 10 °С/мин. Продувку печного пространства для отвода выделяющихся в процессе нагревания газов проводили воздухом, осушенным путем пропускания через колонку с силикагелем при объемной скорости циркуляции воздуха 100 мл/мин. Навеска образца составляла 10–20 мг (точность до 0.01 мг). В ходе

анализа производилось одновременное определение потери массы образца, выражаемое в кривой ТГ и изменение энтальпии, сопровождающее термические реакции (кривая ДТГ).

Метод определения содержания ММТ по адсорбции родамина бж и хризоидина

Определение содержания монтмориллонита методом адсорбционного люминесцентного анализа проводилось в соответствии с ГОСТ 28177-89 «Глины формовочные бентонитовые». Метод основан на ионообменной адсорбции органических красителей люминофоров, вызывающей коагуляцию глинистых частиц. Данная методика применяется на российских горно-обогатительных комбинатах и литейных предприятиях и не требует предварительного перевода ММТ в монокатионную форму.

Данный метод основан на адсорбции молекул красителей на заряженных поверхностях ММТ. Катион красителя хризоидина имеет большую молекулярную массу по сравнению с катионом родамина бж и более охотно сорбируется на поверхности монтмориллонита, вызывая коагуляцию и окрашивая образующийся осадок в красный цвет. Пока количества катионов хризоидина недостаточно, чтобы заполнить все заряженные поверхности, происходит адсорбция катионов родамина бж, у которого склонность к адсорбции существенно меньше. После полного заполнения поверхности органическими катионами добавление новой порции смеси красителей приводит к увеличению адсорбции хризоидина и вытеснению катионов родамина бж, вызывая люминесценцию в растворе над осадком. Таким образом, наличие слабой люминесценции раствора, одновременно с образованием максимального объема осадка соответствует конечной точки титрования.

Количественное определения содержания ММТ по адсорбции метиленового голубого

Методика основана на определении ЕКО в комовой (природной, без дополнительной обработки) глине (ЕКО_{ком}) и тонкой (< 0.5 мкм) фракции (ЕКО_{100%}), содержание монтмориллонита в которой близко к 100 %. Содержание монтмориллонита в породе определяется как доля ЕКО_{ком} от ЕКО_{100%}.

Очистка бентонитов и выделение тонкодисперсной фракции (< 0.5 мкм) проводились путем центрифугирования (центрифуга Sigma 3-18K, 18000g). Содержание монтмориллонита в тонкой фракции контролировалось РДА и составляло > 96 % во всех изученных образцах.

Методика определения ЕКО по адсорбции красителя метиленового голубого (МГ) описана как в российских стандартах (ГОСТ 21283-93), так и зарубежной литературе (Kaufhold et al., 2002; Dormann, Kaufhold, 2009).

В силу того, что одновалентный катионный краситель не способен полностью вытеснить двухвалентные катионы обменного комплекса монтмориллонита в условиях опыта, для получения адекватной информации предварительно требуется перевести природный бентонит (и тонкую фракцию) в монокатионную натриевую форму, характеризующуюся большей лабильностью катионов. Данная процедура также позволяет провести более качественный отбор глинистой фракции и повысить ее выход, что является проблемой для кальциево-магниевых разностей,

склонных к агрегации глинистых частиц в суспензии. Перевод в монокатионную форму осуществляется путем многократной обработки образцов 1М раствором NaCl с последующей отмывкой от избытка соли в диализных трубках. Чтобы минимизировать вклад в ЕКО со стороны рН-зависимых активных центров, расположенных на боковой гидроксильной поверхности глинистых частиц, адсорбция МГ проводится в кислой среде.

Количественное определение содержания ММТ по адсорбции триэтилентетраминного комплекса меди (II)

Данная методика схожа с вышеописанным методом по адсорбции МГ, за исключением того, что вместо красителя метиленового голубого применяется триэтилентетраминный комплекс меди (II) (Cu-trien). В настоящее время данный метод пользуется наибольшей популярностью в мировой практике, что связано с высокой точностью определения значений ЕКО за счет более полного замещения двухвалентных обменных катионов монтмориллонита (Lorenz et al., 1999; Dohrmann et al., 2012). К основным достоинствам метода следует отнести его простоту и малые временные затраты, что является немаловажным фактором для применения на производстве. Как и в предыдущем случае, для оценки содержания ММТ тонкодисперсная фракция (< 0.5 мкм) выделялась из предварительно полученной монокатионной Na⁺-формы бентонита.

Результаты исследований

Минеральный и химический состав изученных бентонитов

Исследования образцов методом рентгеновской дифракции показали, что все представленные образцы содержат более 70 % монтмориллонита (табл. 1). В виде примесей во всех образцах присутствуют кварц и кальцит, кроме того в образце бентонита месторождения 10й Хутор (10X) присутствуют хлорит, полевой шпат и пирит, месторождения Зырянское (ЗР) – иллит, каолинит, полевой шпат, месторождения Даш-Салахлинское (ДС) – кристобалит и полевой шпат, месторождения Динозавровое (ДИН) – иллит и пирит. Полученные рентгеновские дифракционные картины валовых образцов приведены на рис. 1, результаты количественного рентгенодифракционного и

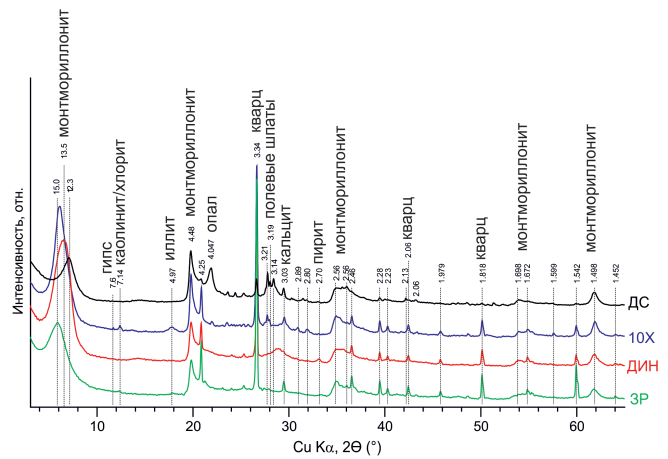


Рис. 1. Рентгенодифракционные картины неориентированных препаратов исследуемых образцов бентонитовых глин. Обозначения названий месторождений: ДИН – Динозавровое; ДС – Даш-Салахлинское; ЗР – Зырянское; 10X – 10й Хутор. Межплоскостные расстояния даны в ангстремах.

химического анализом представлены в табл. 1 и 2, соответственно. Монтмориллонит определен по серии основных диагностических рефлексов, соответствующих следующим межплоскостным расстояниям (hkl): 12.3–15.0 Å (001), 4.97–5 Å (003), 4.48 Å (100), 2.56 Å (110), 1.69–1.7 Å (210), 1.492–1.504 Å (060).

Помимо расчета содержания монтмориллонита в валовых образцах, данный метод использовался для контроля качества выделения фракций < 0.5 мкм и монокатионных форм.

Определение содержания ММТ по термическим данным

На рисунке 2 представлены результаты термического анализа глин, подготовленных согласно описанной выше методике. Для всех образцов на кривой ДТГ фиксируются два максимума в интервале температур 159–186 и 273–294 °С. Первый пик обусловлен разрушением молекул этиленгликоля, температура кипения которого составляет 197 °С. Второй максимум связан с десорбцией более прочносвязанных молекул ЭГ, закрепившихся в межслоевом пространстве.

Месторождение	Обр.	ММТ	Ил	Хл	Каол	Кв	Кр	ПШ	Кц	Пир
Динозавровое	ДИН	73	1	-	-	22.5	-	-	2.3	1.2
Даш-Салахлинское	ДС	73,9	-	-	-	3.7	5	13.8	3.6	-
Зырянское	ЗР	74.4	0.9	-	2.6	19.4	-	0.6	2.1	-
10й Хутор	10X	73.0	-	1.2	-	14.2	-	8.6	3	-

Табл. 1. Минеральный состав образцов бентонитовых глин, масс. %. ММТ – монтмориллонит, Ил – иллит, Хл – хлорит, Каол – каолинит, Кв – кварц, Кр – кристобалит, ПШ – полевые шпаты (калиевые полевые шпаты и плагиоклазы), Кц – кальцит, П – пирит.

Образец	ППП	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	S
ДИН	8.00	1.50	3.81	16.71	61.15	0.14	1.43	0.70	0.16	6.35	0.02	0.04
ДС	13.20	2.79	2.82	14.36	56.16	0.35	2.66	0.94	0.7	5.45	0.17	0.4
ЗР	9.04	0.46	1.79	19.38	57.42	0.77	2.20	1.01	0.04	7.78	0.05	0.07
10X	7.64	1.04	2.96	18.10	61.71	1.01	2.24	0.74	0.09	4.23	0.14	0.11

Табл. 2. Химический состав породообразующих оксидов, %. ППП – потери при прокаливании.

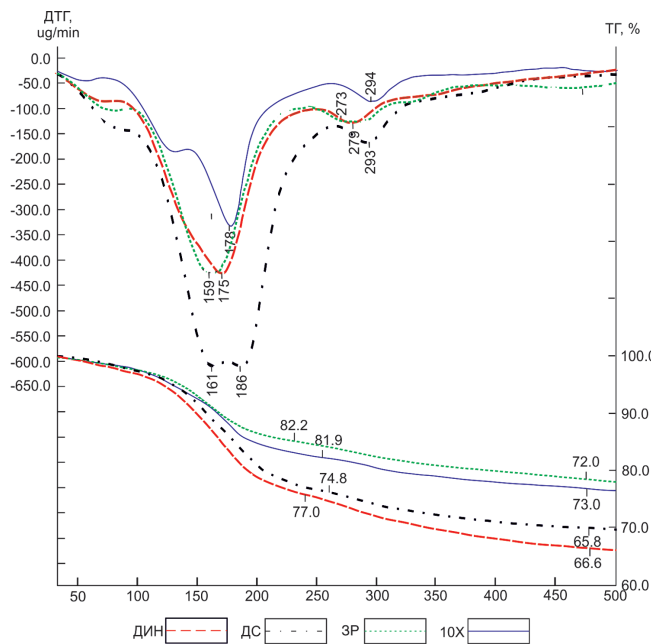


Рис. 2. Результаты термического анализа

Рассчитанные по уравнению (1) содержания ММТ оказались завышенными для всех изученных образцов (табл. 3). Наибольшее завышение содержания ММТ было получено для образцов ДС и ДИН, что связано, по всей видимости, с особенностями распределения плотности заряда на поверхности частиц монтмориллонита в этих образцах, а также с возможных присутствием не различимых РДА аморфных оксидов Fe, Si и Al, которые могут вносить свой вклад в максимум при 250–300 °С. Полученные для этих образцов значения содержания монтмориллонита более 100 % свидетельствуют о непригодности данной формулы для расчета содержания ММТ в бентонитовых глинах других месторождений.

Можно предположить, что данная методика действительно могла бы применяться для расчета содержания монтмориллонита с тем условием, что образцы должны

иметь одинаковое происхождение и структурные особенности (заряд слоя, ЕКО и пр.). Например, отобранные из одного и того же месторождения или сформированные в определенных фациальных обстановках. При этом, в каждом конкретном случае, следует подбирать рабочий интервал температур и выводить расчетную формулу заново.

Высокая сходимость результатов анализа рентгеновской дифракции и термического анализа по 8 образцам, представленным в работе F. Nieto (Nieto et al., 2008), обусловлена тем, что изученные образцы представляют собой искусственно подготовленные смеси на основе одного и того же смектита, для которого расчетная формула действительно оказалась верна.

Таким образом, основным недостатком метода определения содержания монтмориллонита по данным термического анализа является невозможность использования одной и той же расчетной формулы для бентонитов различных месторождений, кроме того использование методики требует довольно больших временных затрат.

Стоит отметить, что для проверки корректности результатов, полученных разными методами, необходимо проводить сопоставление с данными РДА с целью оценки присутствия других минералов, обладающих высокими сорбционными свойствами, чистоты тонких фракций, выявления структурных особенностей монтмориллонита, которые могут влиять на результаты расчета.

Метод определения содержания ММТ по адсорбции родамин бЖ и хризоидина

Исходя из подробного описания методики, приведенной выше, следует, что в данном случае не делается никаких различий между содержанием монтмориллонита и величиной ЕКО. Такая ситуация, по сути, означает, что собственная емкость катионного обмена мономинеральной фазы монтмориллонита равна 100 мг-экв/100 г, что не соответствует истине в подавляющем большинстве случаев. Второй источник ошибки связан с особенностями пробоподготовки. Для диспергирования частиц в водной среде в качестве пептизатора применяется полианионный

Обр.	Метод 1		Метод 2		Метод 3		Метод 4			Метод 5		
	Валовый, %	Фракция, %	Потеря массы в интервале 100–450, %	Содержание Ммт, %	Объем красителя	Содержание Ммт, %	ЕКО, мг-экв/100г	ЕКО _(100%) , мг-экв/100г	Содержание Ммт, %	ЕКО, мг-экв/100г	ЕКО _(100%) , мг-экв/100г	Содержание Ммт, %
ДИН	73.0	96	28.8	110.0	3.6	89.7	93.8	110.5	84.9	88.1	106.3	82.9
ДС	73.9	96	28.9	110.0	3.8	90.9	87.7	110.0	79.7	80.4	99.3	81.0
ЗР	74.4	96	23.0	87.0	2.2	52.3	64.1	87.5	73.3	55.1	89.9	61.3
10Х	73.0	96	21.1	79.6	3.0	72.5	63.1	89.0	70.9	73.5	101.9	72.1

Табл. 3. Результаты сопоставления определения содержания монтмориллонита в бентонитовых глинах различными методами. Методы: 1 – Измерение содержания монтмориллонита по результатам проведения РДА по методу Ритвельда; 2 – Определение содержания ММТ по результатам термического анализа образцов после насыщения этиленгликолем (Nieto et al., 2008); 3 – Определение содержания ММТ по адсорбции красителей родамин бЖ и хризоидина – ГОСТ 28177-89; 5 – Определение содержания ММТ по адсорбции МГ (Kaufhold et al., 2002; Dormann, Kaufhold, 2009). 5 – Определеение содержания ММТ по адсорбции Cu-trien (Lorenz et al., 1999; Dohrmann et al., 2012).

неорганический полимер – триполифосфат натрия, который сам по себе может химически взаимодействовать с органическими катионами, а также частично менять состав. Помимо этого, методика подразумевает использование Na_2 -ЭДТА, которая частично связывает двухвалентные катионы, увеличивая степень ионного обмена органических красителей. Наряду с этим, методика предполагает использование гидроксида калия, что дополнительно усложняет трактовку результатов, поскольку калий является, как известно, сильнейшим коагулянтом глинистых частиц и обладает весьма высокой адсорбционной способностью, что может создавать конкуренцию органическим катионам. Все вышеперечисленные факторы могут весьма сильно затруднять интерпретацию результатов.

Проведенные эксперименты показали завышенное содержание монтмориллонита в образцах ДИН и ДС, а именно 89 и 90 %, соответственно, по сравнению с 73 и 73.9 масс. % (табл. 1). Такая сверхэквивалентная адсорбция органических красителей проявляется тем сильнее, чем выше заряд частиц и доля катионов натрия в обменном комплексе. Напротив, образец ЗР показал заниженные результаты по сравнению с РДА, что, по-видимому, связано со значительным содержанием катионов кальция и магния в обменном комплексе ММТ, низкой величиной ЕКО, а также с наличием пленок оксидов и гидроксидов железа на поверхности частиц. Участки внешних поверхностей частиц, содержащие железистые пленки, могут являться активными сорбционными центрами и снижать доступ крупных органических катионов к межслоевому пространству и поверхности кристаллитов ММТ. Наилучшее совпадение результатов определения содержания ММТ с данными РДА наблюдается для образца 10Х (табл. 3).

Помимо вышеперечисленных недостатков стоит отметить сложность определения точки эквивалентности при титровании образцов, что, как показывает практика, довольно сильно сказывается на результатах измерений.

Определение содержания ММТ по адсорбции метиленового голубого

Катион метиленового голубого легко сорбируется на поверхности и в межслое смектитовых минералов. На начальном этапе катионы МГ адсорбируются на внешних поверхностях глинистых частиц, и затем органические молекулы начинают замещать межслоевые катионы в структуре монтмориллонита. Точкой эквивалентности при титровании раствора считается конец реакции замещения межслоевых катионов и появление в растворе свободных катионов МГ. Помимо обменной реакции, катионы МГ могут адсорбироваться на поверхности частиц сверхэквивалентно, за счет полярных и гидрофобных взаимодействий, а также за счет высокой склонности к агрегации молекул красителя.

Установлено, что при наличии двухзарядных катионов в межслоевом пространстве адсорбция красителя МГ снижается. Величина адсорбции МГ будет зависеть от условий эксперимента, таких как концентрация красителя и длительность адсорбции. Напротив, для щелочных разностей бентонитов и тонкодисперсных фракций значения ЕКО могут быть значительно завышены, что более характерно для минералов с высокой плотностью заряда. Исследования механизма адсорбции МГ показали, что

для корректной диагностики смектита необходимо знать зависимость величины ЕКО от рН для учета т.н. переменного заряда, связанного с адсорбцией катионов на гидроксильных группах (Bujda'k, Komadel, 1997; Lagaly, 1993).

Проведенные эксперименты показали высокую сходимость результатов с данными РДА для щелочноземельных бентонитов (ЗР, 10Х) со средней ошибкой в 2–3 %. Однако, для образцов щелочных бентонитов (ДИН, ДС) значения оказались завышенными.

Из отрицательных факторов можно отметить необходимость предварительного перевода комовой глины и тонкой фракции в натриевую форму, что значительно усложняет процесс пробоподготовки.

Определение содержания ММТ по адсорбции триэтилтетраминного комплекса меди

Как отмечалось выше, метод определения ЕКО по адсорбции Cu-trien отличается от прочих методик высокой способностью к замещению двухвалентных катионов металлов в межслоевом пространстве монтмориллонита за счет того, что комплекс меди обладает высокой селективностью по отношению к отрицательно заряженным адсорбционным центрам на базальных поверхностях ММТ. Данный метод не предполагает необходимости перевода образцов в монокатионную натриевую форму, однако неточность в оценке содержания ММТ может быть связана с неправильным фракционированием образцов. Как и в случае адсорбционной методики с применением красителя МГ, оценка содержания ММТ проводится путем сопоставления значений ЕКО валового образца и тонкодисперсной фракции. Необходимо, чтобы фракция была представительной и состояла практически из чистого монтмориллонита. Поэтому для выделения фракции, также как и в случае с МГ, необходимо перевести образец в монокатионную форму. Другие недостатки метода связаны с получением неточных значений ЕКО для исходных образцов, которые содержат водорастворимые соли, гипс и карбонаты. Эти неточности могут быть связаны как с реакциями катионов меди с карбонатами и специфической адсорбцией амина, так и с изменением рН образцов в присутствии карбонатов и гидроксилов.

Указанные проблемы можно исключить, используя достаточно простые приемы, изложенные в работе (Dormann, Kaufhold, 2009) и позволяющие избежать влияния кальцита и прочих карбонатов на определяемое значение ЕКО. К таким лабораторным приемам относится методика пятикратного повышения концентрации Cu-trien комплекса, позволяющая снизить растворимость карбоната кальция за счет снижения количества воды, а также методика определения ЕКО бентонитов после насыщения титруемой дисперсии кальцитом. Как показано в работе (Kaufhold et al., 2013), эти подходы удобнее всего использовать, комплексируя их друг с другом.

Результаты определения ЕКО и расчета содержания ММТ представлены в таблице 3. Как и в случае с определением содержания ММТ по адсорбции МГ результаты измерения на образце месторождения 10й Хутор показали высокую сходимость с результатами количественного РДА, в то время как значения измерений на щелочных бентонитах выходят более высокими. В случае образца Зырянского месторождения, определяемое по адсорбции

меди содержание ММТ оказывается несколько заниженным. Одной из причин указанного расхождения могут являться специфические реакции тритилтетрамина с различными участками поверхности, содержащими катионы железа. Для данного образца характерно высокое содержание железа (до 10–11 % в пересчете на оксид железа (III)), причем катионы железа в виде гидроксо-комплексов и оксидных наночастиц присутствуют на поверхности монтмориллонита и способны к специфическим реакциям с тритилтетрамином, что изменяет равновесие в системе. Кроме того, присутствие оксидных/гидроксидных оболочек может затруднять проникновение достаточно крупных комплексных катионов меди на определенные участки поверхности в межслоевом пространстве монтмориллонита.

Обсуждение

Проведенные исследования позволяют оценить возможности различных адсорбционных методов при оценке содержания монтмориллонита и выявить определенные сложности в их использовании.

Общая проблема методов с использованием катионных красителей связана с сверхэквивалентной адсорбцией красителей на участках поверхности с высоким зарядом вследствие высокой склонности красителей к агрегации, а также к осложнению реакции ионного обмена для монтмориллонитов, содержащих поливалентные катионы в межслоевом пространстве и на поверхности кристаллитов (магний, кальций, железо и пр.). В большинстве случаев, данную проблему можно решить предварительным переводом образцов в натриевую форму, что является довольно трудоемкой задачей.

Однако как показали результаты исследований, даже после перевода образцов в натриевую монокатионную форму, щелочные бентониты демонстрируют завышенные результаты по сравнению с данными РДА. Используемые в данной работе методики по адсорбции Cu-trien имеют хорошую теоретическую обоснованность и широко применяются в научном сообществе. Можно предположить, что столь значительная разница в результатах может быть связана с размером частиц монтмориллонита и текстурными особенностями (количество и объем микро/мезопор). Как было показано в предыдущих работах (Krupskaya et al., 2017), для щелочного бентонита Таганского месторождения характерно присутствие природных наноразмерных частиц монтмориллонита, которые обладают низкими значениями областей когерентного рассеяния (1–2 нм против 3–4 нм для обычных монтмориллонитов). Подобные нано-размерные фазы могут практически не давать вклад в интенсивность дифракционных максимумов, в результате чего могут быть получены несколько заниженные значения содержания ММТ при использовании РДА. В тоже время, наличие подобных наноразмерных частиц будет приводить к переадсорбции МГ и Cu-trien и, как следствие, к завышению содержания ММТ.

Помимо емкости и состава обменного комплекса, большую роль играет наличие примесей минералов с высокой сорбционной способностью, например, цеолитов, карбонатов, аморфных фаз и других глинистых минералов (вермикулита, каолинита, галлуазита, палыгорскита,

смешанослойных минералов и др.), что может исказить результаты.

Таким образом, несмотря на кажущуюся самостоятельность рассмотренных методов, возникает необходимость в дополнительных исследованиях и манипуляциях с образцами, например, применение РДА, методов инфракрасной, мессбауэровской, атомно-адсорбционной спектроскопии и др. для анализа особенностей состава и строения монтмориллонита, присутствия примесных фаз, контроля качества тонкой фракции.

Ввиду необходимости усложнения традиционных адсорбционных методик с целью получения адекватных результатов по содержанию ММТ, в ряде случаев, следует иметь четкое понимание о требуемой точности определения содержания ММТ и целесообразности проведения подобных расчетов. Так, определение содержания монтмориллонита имеет большое значение при проведении научно-исследовательских работ, при геологоразведочных работах, а также в некоторых инновационных прикладных направлениях использования бентонитовой глины, где от содержания монтмориллонита зависят свойства продукта и количество добавляемых химических реагентов.

При применении бентонита в классических областях промышленности, таких как металлургия, литейное производство, бурение и пр., в большинстве случаев определяющим фактором являются свойства глины, а не содержание монтмориллонита, потому что между ними зачастую отсутствует прямая корреляция (при условии достаточно высокого содержания – свыше 50–60 %). Под свойствами понимаются конкретные физические показатели, от величины которых зависит качество конечного продукта в определенном технологическом процессе и прописанные в стандартах данной отрасли. К примеру, при окомковании железорудных окатышей основными свойствами глины, влияющими на качество окатышей, являются индекс набухания, влажность, а также термоустойчивость. При производстве песчано-глинистых форм в литейном производстве – прочностные свойства и термоустойчивость бентонита. В бурении – реологические свойства.

Наличие ограничений по содержанию монтмориллонита в отраслевых стандартах не всегда дает реальное представление о качестве глины, что связано с особенностями состава и свойств конкретного бентонита, которые, в первую очередь, определяются структурными и текстурными характеристиками входящего в его состав монтмориллонита, и в меньшей степени – его содержанием. В качестве примера можно привести международный стандарт Американского Института Нефти (API Specification 13A), где прописаны конкретные свойства сырья, а не содержание монтмориллонита.

В результате показатель содержания монтмориллонита является поводом для спекуляций, как со стороны потребителя, так и производителя бентонитовой продукции. С другой стороны, в ряде областей применения бентонита содержание монтмориллонита является одним из ключевых показателей, как в случае разработки и создания инженерных барьеров безопасности при захоронении радиоактивных отходов, где содержание монтмориллонита является лимитирующим критерием использования глин на различных участках захоронения (Крупская и др., 2018, 2020; Kaufhold, Dohrmann, 2016; Ahonen et al., 2008).

Заключение

Проведенные исследования иллюстрируют возможности и ограничения различных методов определения содержания ММТ, применяемые как в научно-исследовательском, так и в промышленном секторе. Сравнительный анализ результатов показал хорошую сходимость результатов рентгенодифракционного анализа с данными по адсорбции красителя метиленового голубого при определении содержания монтмориллонита в щелочноземельных разновидностях бентонита. Ошибка составила менее 3 %. Разница в результатах анализа щелочных бентонитов, по-видимому, связана с присутствием наноразмерных частиц монтмориллонита, что приводит к переадсорбции красителей в случае МГ и, в тоже время, может занижать значения по данным количественного РДА. Схожая ситуация наблюдается и при использовании метода, основанного на адсорбции триэтилентетраминного комплекса меди (Cu-trien), однако в этом случае на результаты измерений повлияло присутствие пленок оксидов и гидроксидов железа на поверхности частиц монтмориллонита в образце Зырянского бентонита, что привело к снижению величины содержания ММТ в указанном бентоните. Также было выявлено, что с целью более полного замещения обменных катионов в межслое монтмориллонита необходимо проведение предварительного перевода как комовой глины, так и тонкой фракции в натриевую форму, что значительно усложняет и удлиняет ход исследования.

Измеренные содержания монтмориллонита по отраслевому стандарту по методу адсорбции красителей родамина 6Ж и хризоидина показали наибольшие вариации относительно эталонных значений по РДА. При этом было отмечено, что для щелочных бентонитов наблюдается значительная переадсорбция красителя, приводящая к завышенным результатам (на 8–10 %). Напротив, щелочноземельный образец Зырянского бентонита показал заниженные результаты, что, вероятно, связано с увеличением доли тетраэдрического заряда и другими структурными особенностями, требующими отдельного исследования. Измерения содержания монтмориллонита в бентонитах месторождения 10й Хутор по всем методикам показали наиболее сопоставимые результаты с данными РДА.

Содержания монтмориллонита, определенные по методу термического анализа, оказались завышены по сравнению с эталонными значениями для всех образцов бентонитов, что связано, в первую очередь, с невозможностью использования одной и той же расчетной формулы для бентонитов разного генезиса и с разными структурными особенностями. Ошибка измерений данным методом составила 17–30 %. Кроме того, метод требует значительных временных затрат на пробоподготовку и съемку образцов и вряд ли может быть рекомендован для массового использования.

В целом, при использовании рассмотренных методик определения монтмориллонита, связанных с адсорбцией органических веществ и комплексных катионов, большую роль играют сорбционные свойства конкретного монтмориллонита, величина и распределение заряда слоя, состав поглощенного комплекса, параметры микро- и мезопористости и другие структурные и текстурные особенности монтмориллонита, напрямую связанные с геологическими условиями образования. Также на

результаты оказывают значительное влияние примеси других минералов с высокой сорбционной способностью, например цеолит, карбонаты, другие глинистые минералы (вермикулит, каолинит, галлуазит, палыгорскит и др.), а также аморфные фазы.

Таким образом, можно сделать заключение, что определение содержания монтмориллонита является не тривиальной задачей. Каждый метод имеет свои особенности и ограничения, что говорит о необходимости четкого понимания целей и задач каждого конкретного исследования. Из всех имеющихся в распоряжении исследователей методов определения содержания монтмориллонита, наиболее корректным является метод рентгеновской дифракции, основанный на информации об индивидуальном кристаллохимическом строении минеральных фаз.

Финансирование/Благодарности

Работы по изучению количественного содержания монтмориллонита в бентонитовых глинах выполнены при финансовой поддержке РФФ (грант 16-17-10270), эксперименты по адсорбции органических красителей выполнены при поддержке РФФИ (грант № 18-29-12115).

Авторы признательны С.А. Гараниной (МГУ им. Ломоносова), И.С. Морозову (ИГЕМ РАН) за помощь на различных этапах подготовки и написания данной работы.

Литература

- Белоусов П.Е., Крупская В.В. (2019). Бентонитовые глины России и стран ближнего зарубежья. *Георесурсы*, 21(3), с. 79-90. <https://doi.org/10.18599/grs.2019.3.79-90>
- Дриц В.А., Коссовская А.Г. (1990). Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные образования. М.: Наука, 214 с.
- Крупская В.В., Бирюков Д.В., Белоусов П.Е., Лехов В.А., Романчук А.Ю., Калмыков С.Н. (2018). Применение природных глинистых материалов для повышения уровня ядерной и радиационной безопасности объектов ядерного наследия. *Радиоактивные отходы*, 2, с. 30–43.
- Крупская В.В., Закусин С.В. (2019). Определение минерального состава грунтов методом рентгеновской дифрактометрии. В Кн.: *Лабораторный практикум по грунтоведению*. Под ред. В.А. Королёва, В.Н. Широкова и В.В. Шаниной. М.: КДУ, Добросвет, с. 14–46.
- Крупская В.В., Закусин С.В., Лехов В.А., Доржиева О.В., Белоусов П.Е., Тюпина Е.А. (2020). Изоляционные свойства бентонитовых барьерных систем для захоронения радиоактивных отходов в Нижнекамском массиве. *Радиоактивные отходы*, 1, с. 35–55. DOI: 10.25283/2587-9707-2020-1-35-55
- Ahonen L., Korkeakoski P., Tiljander M., Kivikoski H., Laaksonen R. (2008). Quality Assurance of the Bentonite Material. Posiva Working Report 2008-33. Eurajoki, Finland, 126 p.
- Bujda'k, J., Komadel, P. (1997). Interaction of Methylene-blue with reduced charge montmorillonite. *J. Phys. Chem.*, В 101, pp. 9065–9068. <https://doi.org/10.1021/jp9718515>
- Dormann R., Kaufhold S. (2009). Three new, quick CEC methods for determining the amounts of exchangeable cations in calcareous clays. *Clays and Clay Minerals*, 57, pp. 338–352. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2009.0570306>
- Dohrmann R., Genske D., Karnland O., Kaufhold S. et al. (2012). Interlaboratory CEC and exchangeable cation study of bentonite buffer materials: I. Cu(II)-triethylenetetramine method. *Clays and Clay Minerals*, 60(2), pp. 162–175. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2012.0600206>
- Guggenheim S., Adams J.M., Bain D.C., Bergaya F., Brigatti M.F., Drits V.A., Formoso M.L.L., Galan E., Kogure T. and Stanjek H. (2006). Summary of recommendations of Nomenclature Committees relevant to clay mineralogy: Report of the Association Internationale Pour l'etude des Argiles (AIPEA) nomenclature committee for 2006. *Clays and Clay Minerals*, 54(6), pp. 761–772. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2006.0540610>
- Holtzer M., Grabowska B., Bobrowski A., Żymankowska-Kumon S. (2009). Methods of the montmorillonite content determination in foundry bentonites. *Archives of foundry engineering*, 9(4), pp. 69-72.

Holtzer M., Bobrowski A., Grabowska B. (2011). Montmorillonite: a comparison of methods for its determination in foundry bentonites. *Metalurgija*, 50(2), pp. 119–122.

Kahr G. (1998). Methoden zur Bestimmung des Smektitgehaltes von Bentoniten. In: Henning, K.-H., Kasbohm, J. (Eds.), *Be-richte der Deutschen Ton- und Tonmineralgruppe (DTTG)*, Greifswald, 6, pp. 163–172.

Kaufhold S., Dohrmann R., Ufer K., Meyer F.M. (2002). Comparison of methods for the quantification of montmorillonite in bentonites. *Applied Clay Science*, 22, pp. 145–151. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(02\)00131-X](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(02)00131-X)

Kaufhold S., Emmerich K., Dormann R., Steudel A., Ufer K. (2013). Comparison of methods for distinguishing sodium carbonate activated from natural sodium bentonites. *Applied Clay Sci.*, 86, pp. 23–37. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.09.014>

Kaufhold S., Dohrmann R. (2016). Distinguishing between more and less suitable bentonites for storage of high-level radioactive waste. *eClay Minerals*, 51, 289–302. <https://doi.org/10.1180/claymin.2016.051.2.14>

Krupskaya V.V., Zakusin S.V., Dorzhieva O.V., Zhukhlistov A.P., Belousov P.E., Tyupina E.A., Timofeeva M.c.N. (2017). Experimental study of montmorillonite structure and transformation of its properties under treatment with inorganic acid solutions. *Minerals*, 7(4), 49. <https://doi.org/10.3390/min7040049>

Lagaly G. (1993). Layer charge determination by alkylammonium ions. In: Mermut, A.R. (Ed.), *CMS Workshop Lectures. Layer Charge Characteristics of 2:1 Silicate Clay Minerals*, vol. 6. The Clay Mineral Society, Boulder, CO. <https://doi.org/10.1346/CMS-WLS-6.1>

Lorenz P., Meier L. and Kahr G. (1999). Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clays minerals using the complexes of copper (II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine. *Clays and Clay Minerals*, 47(3), pp. 386–388. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1999.0470315>

Motoso Oladipo & McCarty, Douglas & Hillier, Stephen & Kleeberg, Reinhard. (2006). Some successful approaches to quantitative mineral analysis as revealed by the 3rd Reynolds Cup contest. *Clays and Clay Minerals*, 54. <http://dx.doi.org/10.1346/CCMN.2006.0540609>

Nieto F., Abad I., Azañón J.M. (2008). Smectite quantification in sediments and soils by thermogravimetric analyses. *Applied Clay Science*, 38(3–4), pp. 288–296. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.04.001>

Omotoso O., McCarty D.K., Kleeberg R. and Hillier S. (2006). Some successful approaches to quantitative mineral analysis as revealed by the 3rd Reynolds cup contest. *Clays and Clay Minerals*, 54(6), 748–760. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2006.0540609>

Paterson, E., Swaffield, R. (1987). Thermal analysis. In: Wilson, M.J. (Ed.), *A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy*. Blackie and Sons, Ltd., Glasgow, pp. 99–132.

Srodon J., Drits V., Mccarty D., Hsieh J., Eberl D. (2001). Quantitative X-ray diffraction analysis of clay-bearing rocks from random preparations. *Clays and Clay Minerals*, 49, pp. 514–528. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2001.0490604>

Zhou X., Liu D. Bu H, Deng L., Liu H., Yuan P., Du P., Song H. (2018). XRD-based quantitative analysis of clay minerals using reference intensity ratios, mineral intensity factors, Rietveld, and full pattern summation methods: A critical review. *Solid Earth Sciences*, 3(1), pp. 16–29. <https://doi.org/10.1016/j.sesci.2017.12.002>

Сведения об авторах

Петр Евгеньевич Белоусов – канд. геол.-мин. наук, старший научный сотрудник, Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН Россия, 119017, Москва, Старомонетный пер., 35
E-mail: pitbl@mail.ru

Борис Владимирович Покидько – канд. хим. наук, доцент, Институт тонких химических технологий, МИРЭА - Российский технологический университет Россия, 119571, Москва, проспект Вернадского, 86

Сергей Вячеславович Закусин – младший научный сотрудник, Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН; ведущий инженер, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова Россия, 119017, Москва, Старомонетный пер., 35

Виктория Валерьевна Крупская – канд. геол.-мин. наук, старший научный сотрудник, Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН; старший научный сотрудник, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова Россия, 119017, Москва, Старомонетный пер., 35

Статья поступила в редакцию 20.02.2020;

Принята к публикации 18.07.2020; Опубликована 30.09.2020

IN ENGLISH

Quantitative methods for quantification of montmorillonite content in bentonite clays

P.E. Belousov^{1}, B.V. Pokidko², S.V. Zakusin^{1,3}, V.V. Krupskaya^{1,3,4}*

¹*Institute of Ore Geology, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of the Russian Academy of Science, Moscow, Russian Federation*

²*MIREA - Russian Technological University, Moscow, Russian Federation*

³*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation*

⁴*Nuclear Safety Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

*Corresponding author: Petr E. Belousov, e-mail: pitbl@mail.ru

Abstract. This article is devoted to the comparison of various methods for the quantitative determination of montmorillonite content in bentonite clays based on the adsorption of organic molecules and cations. The studies were conducted on samples of natural bentonite clays of the main Russian industrial deposits and the CIS: 10th Khutor (Republic of Khakassia), Zyransкое (Kurgan region), Dash-Salakhinskoe (Republic of Azerbaijan), Dinovavrovoe (Republic of Kazakhstan). All samples selected for the study are characterized by relatively high content of montmorillonite (more than 70 %). As reference values for the contents of montmorillonite, we used the data of X-ray diffraction analysis according to the Rietveld method. As the tested methods, the most common approaches were used both in the research and industrial sectors of Russia, based on the adsorption of

a mixture of rhodamine 6zh and chrysoidine dyes (GOST 28177-89), adsorption of methylene blue dye and adsorption of copper (II) complex with triethylenetetramine (Cu-trien), as well as thermal characteristics after saturation with organic compounds.

The best convergence of the montmorillonite content values was shown by modified techniques based on the adsorption of methylene blue dye and the adsorption of the Cu-trien complex. Other methods are characterized by a large measurement error. A common problem with these methods is overs equivalent adsorption on highly charged alkaline bentonites and reduced adsorption on alkaline earth bentonites, as well as the presence of impurity minerals and amorphous phases capable of sorption in the composition of bentonite. The research results can be used to compare the results of

the content of montmorillonite, cited by various authors in scientific publications and used in production.

Keywords: bentonite, montmorillonite, X-ray diffraction, adsorption, organic dyes

Recommended citation: Belousov P.E., Pokidko B.V., Zakusin S.V., Krupskaya V.V. (2020). Quantitative methods for quantification of montmorillonite content in bentonite clays. *Georesursy = Georesources*, 22(3), pp. 38–47. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2020.3.38-47>

Acknowledgments

Studies on the quantitative content of montmorillonite in bentonite clays were supported by the Russian Science Foundation (grant 16-17-10270), experiments on the adsorption of organic dyes were supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant no. 18-29-12115).

The authors are grateful to S.A. Garanina (Lomonosov Moscow State University), I.S. Morozov (IGEM RAS) for their help at various stages of preparation and writing of this work.

References

- Ahonen L., Korkeakoski P., Tiljander M., Kivikoski H., Laaksonen R. (2008). Quality Assurance of the Bentonite Material. Posiva Working Report 2008-33. Eurajoki, Finland, 126 p.
- Belousov P.E., Krupskaya V.V. (2019). Bentonite clays of Russia and neighboring countries. *Georesources*, 21(3), pp. 79-90. <https://doi.org/10.18599/grs.2019.3.79-90>
- Bujdak, J., Komadel, P. (1997). Interaction of Methylene-blue with reduced charge montmorillonite. *J. Phys. Chem.*, B 101, pp. 9065–9068. <https://doi.org/10.1021/jp9718515>
- Dormann R., Kaufhold S. (2009). Three new, quick CEC methods for determining the amounts of exchangeable cations in calcareous clays. *Clays and Clay Minerals*, 57, pp. 338–352. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2009.0570306>
- Dohrmann R., Genske D., Karland O., Kaufhold S. et al. (2012). Interlaboratory CEC and exchangeable cation study of bentonite buffer materials: I. Cu(II)-triethylenetetramine method. *Clays and Clay Minerals*, 60(2), pp. 162–175. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2012.0600206>
- Drits V.A., Kossovskaya A.G. (1990). Clay minerals: smectites, mixed-layer formations. Moscow: Nauka, 214 p. (In Russ.)
- Guggenheim S., Adams J.M., Bain D.C., Bergaya F., Brigatti M.F., Drits V.A., Formoso M.L.L., Galan E., Kogure T. and Stanjek H. (2006). Summary of recommendations of Nomenclature Committees relevant to clay mineralogy: Report of the Association Internationale Pour L'etude des Argiles (AIPEA) nomenclature committee for 2006. *Clays and Clay Minerals*, 54(6), pp. 761–772. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2006.0540610>
- Holtzer M., Grabowska B., Bobrowski A., Żymankowska-Kumon S. (2009). Methods of the montmorillonite content determination in foundry bentonites. *Archives of foundry engineering*, 9(4), pp. 69-72.
- Holtzer M., Bobrowski A., Grabowska B. (2011). Montmorillonite: a comparison of methods for its determination in foundry bentonites. *Metalurgija*, 50(2), pp. 119-122.
- Kahr G. (1998). Methoden zur Bestimmung des Smektitgehaltes von Bentoniten. In: Henning, K.-H., Kasbohm, J. (Eds.), *Be-richte der Deutschen Ton- und Tonmineralgruppe (DTTG)*, Greifswald, 6, pp. 163–172.
- Kaufhold S., Dohrmann R., Ufer K., Meyer F.M. (2002). Comparison of methods for the quantification of montmorillonite in bentonites. *Applied Clay Science*, 22, pp. 145–151. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(02\)00131-X](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(02)00131-X)
- Kaufhold S., Emmerich K., Dormann R., Steudel A., Ufer K. (2013). Comparison of methods for distinguishing sodium carbonate activated from natural sodium bentonites. *Applied Clay Sci.*, 86, pp. 23–37. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.09.014>
- Kaufhold S., Dohrmann R. (2016). Distinguishing between more and less suitable bentonites for storage of high-level radioactive waste. *eClay Minerals*, 51, 289–302. <https://doi.org/10.1180/claymin.2016.051.2.14>
- Krupskaya V.V., Biryukov D.V., Belousov P.E., Lekhov V.A., Romanchuk A.Yu., Kalmykov S.N. (2018). The use of natural clay materials to increase the nuclear and radiation safety level of nuclear legacy facilities. *Radioaktivnye otkhody = Radioactive Waste*, 2(3), pp. 30–43. (In Russ.)
- Krupskaya V.V., Zakusin S.V. (2019). Determination of the mineral composition of soils by x-ray diffractometry. In a book: *Laboratory Workshop on Soil Science: A Training Manual*. Ed. V.A. Koroleva, V.N. Shirokova and V.V. Shanina. Moscow: KDU, Dobrosvet, pp. 14–46.

Krupskaya V.V., Zakusin S.V., Dorzhieva O.V., Zhukhlistov A.P., Belousov P.E., Tyupina E.A., Timofeeva M.C.N. (2017). Experimental study of montmorillonite structure and transformation of its properties under treatment with inorganic acid solutions. *Minerals*, 7(4), 49. <https://doi.org/10.3390/min7040049>

Krupskaya V.V., Zakusin S.V., Lekhov V.A., Dorzhieva O.V., Belousov P.E., Tyupina E.A. (2020). Buffer properties of bentonite barrier systems for radioactive waste isolation in geological repository in the Nizhnekansky massif. *Radioaktivnye otkhody = Radioactive Waste*, 1, pp. 35–55. DOI: 10.25283/2587-9707-2020-1-35-55

Galagly G. (1993). Layer charge determination by alkylammonium ions. In: Mermut, A.R. (Ed.), *CMS Workshop Lectures. Layer Charge Characteristics of 2:1 Silicate Clay Minerals*, vol. 6. The Clay Mineral Society, Boulder, CO. <https://doi.org/10.1346/CMS-WLS-6.1>

Lorenz P., Meier L. and Kahr G. (1999). Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clays minerals using the complexes of copper (II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine. *Clays and Clay Minerals*, 47(3), pp. 386–388. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1999.0470315>

Motoso Oladipo & McCarty, Douglas & Hillier, Stephen & Kleeberg, Reinhard. (2006). Some successful approaches to quantitative mineral analysis as revealed by the 3rd Reynolds Cup contest. *Clays and Clay Minerals*, 54. <http://dx.doi.org/10.1346/CCMN.2006.0540609>

Nieto F., Abad I., Azañón J.M. (2008). Smectite quantification in sediments and soils by thermogravimetric analyses. *Applied Clay Science*, 38(3–4), pp. 288–296. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.04.001>

Omotoso O., McCarty D.K., Kleeberg R. and Hillier S. (2006). Some successful approaches to quantitative mineral analysis as revealed by the 3rd Reynolds cup contest. *Clays and Clay Minerals*, 54(6), 748–760. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2006.0540609>

Paterson, E., Swaffield, R. (1987). Thermal analysis. In: Wilson, M.J. (Ed.), *A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy*. Blackie and Sons, Ltd., Glasgow, pp. 99–132.

Srodon J., Drits V., McCarty D., Hsieh J., Eberl D. (2001). Quantitative X-ray diffraction analysis of clay-bearing rocks from random preparations. *Clays and Clay Minerals*, 49, pp. 514–528. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2001.0490604>

Zhou X., Liu D., Bu H., Deng L., Liu H., Yuan P., Du P., Song H. (2018). XRD-based quantitative analysis of clay minerals using reference intensity ratios, mineral intensity factors, Rietveld, and full pattern summation methods: A critical review. *Solid Earth Sciences*, 3(1), pp. 16–29. <https://doi.org/10.1016/j.sesci.2017.12.002>

About the Authors

Petr E. Belousov – Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Senior Researcher, Institute of Ore Geology, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of the Russian Academy of Science

35 Staromonetny Lane, Moscow, 119017, Russian Federation

Boris V. Pokidko – Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor, Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA - Russian Technological University

86 Vernadsky Ave., Moscow, 119571, Russian Federation

Sergey V. Zakusin – Junior Researcher, Institute of Ore Geology, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of the Russian Academy of Science; Leading Engineer, Lomonosov Moscow State University

35 Staromonetny Lane, Moscow, 119017, Russian Federation

Victoria V. Krupskaya – Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Senior Researcher, Institute of Ore Geology, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of the Russian Academy of Science; Senior Researcher, Lomonosov Moscow State University

35 Staromonetny Lane, Moscow, 119017, Russian Federation

Manuscript received 20 February 2020;

Accepted 18 July 2020;

Published 30 September 2020