

МИНЕРАЛОГИЯ

Н. Е. ВЕДЕНЕЕВА и М. А. РАТЕЕВ

**ИДЕНТИФИКАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ МИНЕРАЛОВ ГЛИН  
С ПОМОЩЬЮ КРАСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ДАННЫХ  
СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ**

*(Представлено академиком П. А. Ребиндером 22 XII 1949)*

Закономерности изменения спектров основных красителей при адсорбции их на минералах глин отражают относительную прочность связи катионов красителя с поверхностью глинистой частицы<sup>(1)</sup>. Эти закономерности позволяют ближе подойти к механизму известной цветной реакции бензидина с монтмориллонитом<sup>(2)</sup>, о чем сообщается в другом месте. Опыт показывает, что в условиях этой реакции, т. е. в водной среде, бензидин ведет себя как основные красители (например, как хризоидин). Вместе с тем, при высыхании окрашенной глины, вопреки правилу для катионной связи<sup>(1)</sup>, полоса поглощения резко сдвигается из оранжевой части спектра к самому краю фиолетовой. Анализ наблюдаемых явлений и сопоставление поведения бензидина и хризоидина приводят к мысли, что синяя окраска адсорбированного бензидина создается молекулами, у которых не одна, а обе аминогруппы связаны с поверхностью. Эти связи различны: одна из них носит ионный характер, тогда как другая отлична от ионной и гораздо менее прочна. Разрыв второй связи при высушивании глины обуславливает аномальный сдвиг полосы поглощения в коротковолновую часть спектра.

Достаточная прочность ионной связи является необходимым условием для того, чтобы вторая связь могла себя проявить и появилась окраска. Этим объясняется, почему каолинит и галлуазит, которые фиксируют катионы красителей значительно слабее монтмориллонита<sup>(1)</sup>, бензидином не окрашиваются. Причина загадочного отсутствия окрашивания у некоторых представителей группы монтмориллонита (Mg-бейделлит) должна быть иной. Ее естественно искать в различиях формы кристалликов этих минералов, обнаруживаемой электронным микроскопом. Игольчатые кристаллы Mg-бейделлита вытянуты, надо думать, в направлении наибольшей скорости роста (т. е. перпендикулярно к слоям решетки). У таких кристаллов практически отсутствует грань базиса (001), характерная для пластинок монтмориллонита. Различное поведение обоих минералов делается понятным, если допустить, что состояние двойного закрепления молекул бензидина возможно только на этой грани. Действительно, параметры ее плоской сетки, образованной ионами кислорода, отвечают размерам и симметрии молекул бензидина, чего нельзя сказать о других сечениях решетки глинистых минералов\*.

\* Правильность такого вывода подтверждается данными Н. Е. Веденеевой по люминесценции пластинчатых и волокнистых минералов глин.

Сказанное позволяет ожидать, что пластинчатые минералы глин с трехслойной решеткой, связывающие катионы красителей слабее монтмориллонита, но прочнее, чем каолинит (гидролюда, иллиты), также дают цветную реакцию с бензидином. Однако при этом: 1) интенсивность окраски должна понизиться за счет уменьшения вероятности закрепления молекул обоими концами; 2) максимум кривой абсорбции должен несколько сместиться в более коротковолновую часть спектра. Это ожидание подтвердилось в наших опытах по диагностике минерального состава глинистых фракций современных осадков.

Испытано всего 25 проб осадков водоемов разного гидрохимического режима и климатических зон. Предварительное испытание показало

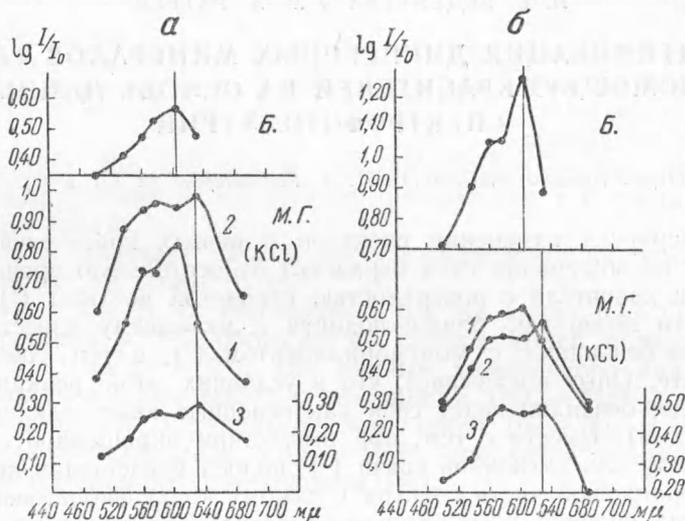


Рис. 1. Монтмориллонитовый тип

следующее: а) примесь органики не влияет на вид кривых поглощения адсорбированных красителей; б) то же имеет место для примесей соединений железа; в) более дисперсные ( $< 1 \mu$ ) фракции окрашиваются интенсивнее менее дисперсных ( $10 \div 1 \mu$ ), но максимумы кривых поглощения света сохраняют свое характерное для каждого случая положение.

Для всех образцов измерены были кривые абсорбции: 1) бензидина, 2) метиленового и новометиленового голубого. Контрольные образцы испытывались на реакцию с хризоидином, родамином 6G, некоторыми другими (в том числе и кислотными) красителями и силикагелем <sup>(1)</sup>, на чем останавливаться здесь мы не имеем возможности. В итоге образцы разделились четко на три типа: а) монтмориллонитовый (7 образцов), 2) слюдоподобно-иллитовый (16 образцов), 3) каолинитовый (2 образца).

1-й тип. Примеры — обр. сбора э/с Шокальский ст. 92 (рис. 1, а) и обр. оз. Байкал ст. 554 (рис. 1, б). Все реактивы согласно указывают на наличие монтмориллонита. Бензидин окрашивает в глубокий синий цвет, максимум на кривой абсорбции лежит возле 605  $\mu\text{m}$  (кривые Б рис. 1). Метиленовый голубой не мигрирует на силикагель. Максимум абсорбции на кривых этого красителя (рис. 1, М. Г.) при добавлении KCl или  $\text{NH}_4\text{Cl}$  <sup>(1)</sup> смещается в длинноволновую область 625—630  $\mu\text{m}$  (рис. 1, кривые 2, KCl). Новометиленовый голубой сразу, без добавки ионов  $\text{K}^+$  или  $\text{NH}_4^+$  дает максимум при этих длинах волн.

Наряду с этим, на кривых обоих метиленовых голубых имеется

всегда более или менее ясно \* выраженный коротковолновый максимум, который в случае новометиленового расположен возле 570 м $\mu$ , в случае же метиленового — левее, но смещается вправо при добавлении KCl. Последний признак (каолинит смещения не дает) вместе с наличием иногда (обр. оз. Байкал) второго максимума на кривых бензидина ясно указывает на минералы с промежуточной между монтмориллонитом и каолинитом прочностью связи, т. е. на слюдоподобно-иллитовые.

Пробы образцов 1-го типа, исследованные рентгенографически, дали полный комплекс линий монтмориллонита (включая в двух пробах и линии 12,2 и 14,2 Å). У всех проб имеется вместе с тем полный комплекс линий иллита, включая 9,98—10,1 Å. На термокривых, в соответствии с ожидаемым, имеются резкие эндотермические максимумы при 130 и 570°.

2-й тип. Пример — Аральское море ст. 66 обр. 232 (рис. 2). Указаний на монтмориллонит нет. По отношению к бензидину поведение такое, как сказано на стр. 142. Максимум кривой — возле 575 м $\mu$  (рис. 2, Б). В случае метиленового голубого (рис. 2, М. Г.) максимум около 560 м $\mu$  (кривая 1), при добавлении KCl сдвигается вправо не далее 600 м $\mu$  (кривая 2). У этой длины волны, без KCl, расположен и максимум новометиленового голубого (кривая 3).

Заметна слабая миграция на силикагеле. Другие красители также указывают прочность связи, промежуточную в ряде каолинит — монтмориллонит. Весь комплекс кривых рис. 2 смещен влево по отношению к кривым рис. 1.

У некоторых проб KCl обнаруживает замаскированный несмещающийся, устойчивый максимум при 560 м $\mu$ ; в этих случаях кривая новометиленового голубого имеет два максимума. Это указывает на примесь каолинита или других близких к нему по прочности связи минералов (возможен галлуазит).

Рентгенограммы образцов 2-го типа дают весь комплекс линий иллита. У черноморских образцов (с раздваивающимся максимумом) имеются, кроме того, наиболее типичные линии галлуазита, включая 7,46—7,50 Å. В аналогичных осадках

Восточно-Сибирского моря, кроме иллита, установлен биотит и имеется неполный комплекс линий каолинита.

3-й тип. Пример — оз. Иссык-Куль ст. 45 (рис. 3). Указаний на монтмориллонит и слюдоподобные минералы нет. Бензидин окрашивания не дает. Максимумы обоих метиленовых голубых (кривые 1 и 3) расположены одинаково и не смещаются под действием KCl. Хорошая миграция на силикагель; хризоидин и родамин ведут себя, как в случае каолинита. Кислотные реактивы не диагностируют галлуазита.

Донный ил оз. Иссык-Куль дал полный комплекс рентгеновых линий каолинита без линий иллита и монтмориллонита.

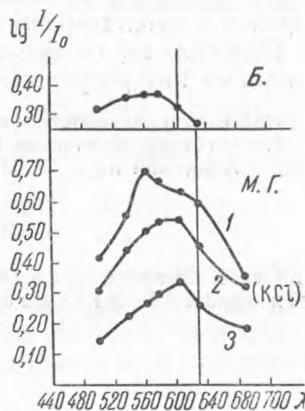


Рис. 2. Слюдоподобно-иллитовый тип

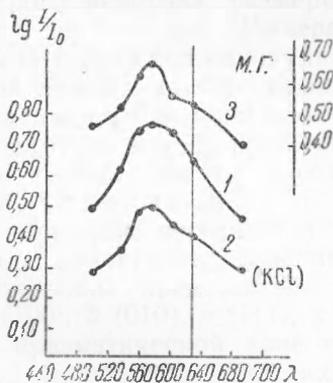


Рис. 3. Каолинитовый тип

\* Здесь играют роль случайные условия прокрашенности красителем, который сперва захватывается прочнее связывающим минералом (\*).

Спорный вопрос о пригодности красителей для исследования глин решается положительно, если не подходить к нему сугубо эмпирически, как до сих пор. Еще трудно сказать, как далеко позволит идти метод красителей. Возможности, которые он предоставляет как в смысле подбора реактивов, так и в отношении приемов работы с ними, крайне многообразны и совсем не использованы.

Простота и быстрота метода обещает оказать несомненные услуги в деле контроля технологических процессов при обработке глинистого сырья и в геолого-разведочном деле.

Явления, на основе которых строился метод, входят в число тех, которыми интересуется хроматография.

Институт кристаллографии и  
Институт геологических наук  
Академии наук СССР

Поступило  
15 XII 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Е. Веденева, ЖФХ, **21**, 881 (1947); ДАН, **50**, 429 (1945). <sup>2</sup> S. V. Hendriks and L. T. Alexander, Journ. Am. Agron. Soc., **32**, 445 (1940).