

УДК 6:539.2-022.532

В. О. Ежков, А. Х. Яппаров, Е. С. Нефедьев,  
А. М. Ежкова, И. А. Яппаров, А. П. Герасимов

## НАНОСТРУКТУРНЫЕ МИНЕРАЛЫ: ПОЛУЧЕНИЕ, ХИМИЧЕСКИЙ И МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВЫ, СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

*Ключевые слова: природные и наноструктурные минералы, химический и минеральный состав, сканирующая зондовая микроскопия, структура, частицы, размер, топография.*

*В статье представлен материал по изготовлению наноструктурных веществ из природных минералов месторождений Республики Татарстан – бентонита, фосфорита, глауконита и сапропеля. Установлены сходство химического и минерального составов, и выявлены специфические различия в структуре пород. При наноструктурировании природных минералов отмечали увеличение объема полученных нановеществ. Наноструктурные минералы состояли из частиц различной величины и формы, существенно отличающихся от макроаналогов.*

*Keywords: natural and nanostructured minerals, chemical and mineral composition, scanning probe microscopy, structure, particle size, topography.*

*The paper presents the material for the manufacture of nanostructured materials from natural mineral deposits of the Republic of Tatarstan - bentonite, phosphorite, glauconite and sapropel. Set the similarity of the chemical and mineral composition, and some specific differences in the structure of rocks. When nanostructuring natural minerals noted an increase in the volume produced nanomaterials. Nanostructured minerals consisted of particles of different sizes and shapes that are significantly different from makroanalogs.*

### Введение

В последние годы в сельскохозяйственном производстве широко используются природные нерудные минералы и их активированные аналоги. Применение этих веществ для улучшения агрохимических, агрофизических и микробиологических свойств почвы, в растениеводстве в качестве мелиорантов, удобрений и стимуляторов роста, в животноводстве в виде лекарственных средств, препаратов и кормовых добавок сельскохозяйственным животным обусловлено наличием в их составе биогенных макро- и микроэлементов, высокими ионообменными, сорбционными и каталитическими свойствами.

Российская Федерация (РФ) богата природными минеральными ресурсами. Запасы бентонитов составляют 13 млрд т, фосфоритов – 22 млн т, глауконитов – 36 млрд т, сапропеля – 100 млрд т [1].

Республика Татарстан (РТ) обладает большими по емкости и разнообразными по качественному составу сырьевыми ресурсами, в том числе: бентонитами (120 млн т), фосфоритами (> 6 млн т), глауконитами (65 млн т), сапропелями (около 100 млн т) и т.д. [2, 3].

Многолетние фундаментальные и прикладные исследования по повышению эффективности производства в земледелии, растениеводстве и животноводстве обусловили разработку технологий использования местных нетрадиционных руд и внедрение их для улучшения плодородия почв, увеличения объемов производства

и повышения качества сельскохозяйственной продукции [4, 5, 6, 7].

Учитывая специфические полезные свойства минералов и накопленный опыт их применения, перспективным направлением является получение из них наноструктурных веществ с целью повышения эффективности их использования в различных отраслях сельскохозяйственного производства.

Целью работы стало изучение возможности получения наноструктурных минералов и исследование их физико-химических свойств. Были определены задачи:

- изучение химического и минерального составов бентонита, фосфорита, сапропели и глауконита;
- получение наноструктурных минералов из бентонита, фосфорита, сапропели и глауконита;
- изучение структуры и топографии поверхности наноструктурных бентонита, фосфорита, сапропеля, глауконита и их макроаналогов;
- изучение некоторых физико-химических характеристик наноструктурных бентонита, фосфорита, сапропеля, глауконита и их макроаналогов

### Экспериментальная часть

Материалами исследований стали минералы месторождений РТ: бентонит Тарн-Варского месторождения, сапропель месторождения озеро Белое, фосфорит и глауконит Сюндюковского месторождения и полученные из них наноструктурные вещества.

Химический состав минералов определяли методом количественного спектрального анализа на спектрометре ЭС-1 на базе дифракционного спектрографа ДФС-458С и фотоэлектронного регистрирующего устройства типа ФП-4, оснащенных компьютерной программой, без специальной пробоподготовки.

Наноструктурные минералы изготавливали в научно-исследовательском инновационно-прикладном центре «Наноматериалы и нанотехнологии» КНИТУ методом ультразвукового воздействия на минерал при частоте 18,5 кГц ( $\pm 10\%$ ). Выходная мощность прибора УЗУ-0,25 составляла 80 Вт, амплитуда колебаний ультразвукового волновода – 5 мкм, длительность воздействия – 20 минут. Наноструктурные минералы стабилизировали деионизированной водой в концентрации 1:4.

Структуру наноструктурных минералов и их макроаналогов изучали в лаборатории «Спектроскопия, микроскопия и термический анализ» КНИТУ методом прерывисто-контактной атомно-силовой микроскопии на сканирующем зондовом микроскопе MultiMode V фирмы Veeco (США).

## Результаты исследований и обсуждение

Сравнительный анализ составов и изучение структур бентонита, фосфорита, глауконита и сапропеля показал, что их химический и минеральный состав варьировал в зависимости от глубины залегания породы. В исследованных образцах были получены следующие показатели.

- Химический состав бентонита Тарн-Варского месторождения РТ представлен, в %:  $\text{SiO}_2$  – 66,6;  $\text{TiO}_2$  – 0,6;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 17,04;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 5,5;  $\text{MnO}$  – 0,03;  $\text{CaO}$  – 0,8;  $\text{MgO}$  – 1,5;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 0,2;  $\text{K}_2\text{O}$  – 2,6;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 0,1;  $\text{SO}_3$  – 0,4; п.п.п. – 5,1. Минеральный состав, в %: монтмориллонит – 80,0-82,0; гидрослюда – 6,0-8,0; каолинит – 6,0 и кварц – 5,0-7,0. Он имеет подвижную ленточно-слоистую структуру с разбухающими пакетами.

- Химический состав фосфоритной муки Сюндюковского месторождения РТ, в %:  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 10,0-12,0;  $\text{CaO}$  – 32,8;  $\text{MgO}$  – 1,4;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – до 8,0;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 2,4; F – 2,3;  $\text{CO}_2$  – 4,0;  $\text{K}_2\text{O}$  – 1,0;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 1,0;  $\text{SiO}_2$  – 18,0;  $\text{SO}_2$  – 3,8. Минеральный состав, в %: фосфат – 64,0; глауконит и гидрослюда – 22,0; кварц – 7,0; кальцит – 0,7; сидерит – 2,0; пирит – 3,5; гипс и другие сульфаты – 0,7; прочие – 0,1. Имеет зернистую структуру.

- Химический состав глауконита Сюндюковского месторождения РТ, в %:  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 9,7;  $\text{K}_2\text{O}$  – 1,8;  $\text{CaO}$  – 28,5;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 0,5;  $\text{SiO}_2$  – 24,1;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 5,4;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 7,3; FeO – 0,6;  $\text{MgO}$  – 1,2;  $\text{SO}_3$  – 4,5;  $\text{SO}_4$  – 0,2; F – 1,3;  $\text{CO}_2$  – 10,3. Минеральный состав представлен глауконитом, кварцем, полевым шпатом и глинистыми минералами до 90,0-95,0%, цеолитом – 5,0-10,0%. Исходя из структур пород, составляющих глауконит, можно предположить, что его структура представлена в большей степени слоистой,

подвижной составляющей и в меньшей степени – кристаллической решеткой.

- Химический состав сапропеля месторождения озеро Белое РТ, в %:  $\text{SiO}_2$  – 11,0-12,4;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 4,3-5,9;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 0,9-7,8;  $\text{CaO}$  – 11,7-26,0;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 0,5-0,7; S – 1,2-1,3; N<sub>общ.</sub> – 0,9-1,2. Минеральная часть сапропеля весьма вариабельна и представлена: каолинитом, монтмориллонитом, гиббситом, вермикулитом, сапонитом, аморфным кремнеземом, галлуазитом, хлоритом и др. Структура сапропеля определяется по структуре входящих в его состав минеральных пород и позволяет предположить наличие от неподвижной кристаллической решетки до аморфной. Состав сапропеля представлен иловым раствором, скелетом и коллоидным комплексом. В иловый раствор входит вода и растворенные в ней вещества – минералы, низкомолекулярные органические соединения, витамины и ферменты. Скелет сапропеля представляет собой неразложившиеся остатки растительного и животного происхождения, а коллоидный комплекс – сложные органические вещества, которые придают сапропелю желеобразную консистенцию (ООО «Чулман») [8].

Было установлено, что не зависимо от схожего химического и минерального составов бентонита, фосфорита, сапропеля и глауконита, они по характеру структуры имеют специфические отличия.

Изображения наноструктурного бентонита и его макроаналога, полученные в оптическом микроскопе, визуально дают представление о их структуре до и после ультразвуковой обработки. Изображение поверхности бентопорошка позволяет наглядно убедиться в том, что он состоит из отдельных крупных, обособленных конгломератов размером в несколько мкм. Изображение наноструктурного бентонита показывает распушенную, порошкообразную, объемную структуру минерала с увеличением площади его поверхности. Анализ АСМ изображения топографии поверхности бентопорошка позволяет сделать заключение о том, что его структура представлена конгломератами частиц с большим разбросом размеров (рис. 1). Выделяли два вида конгломератов – с размерами от 120,0 до 800,0 нм и от 0,9 до 1,3 мкм.

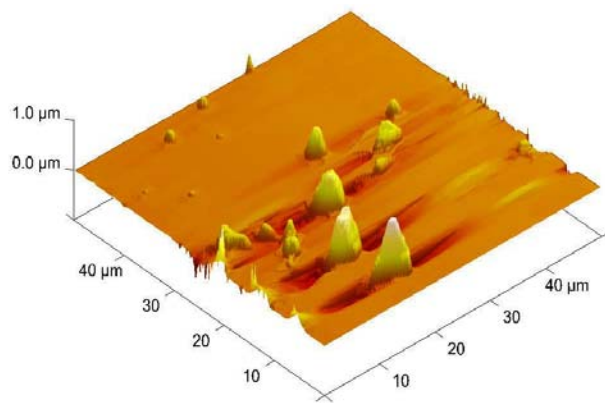
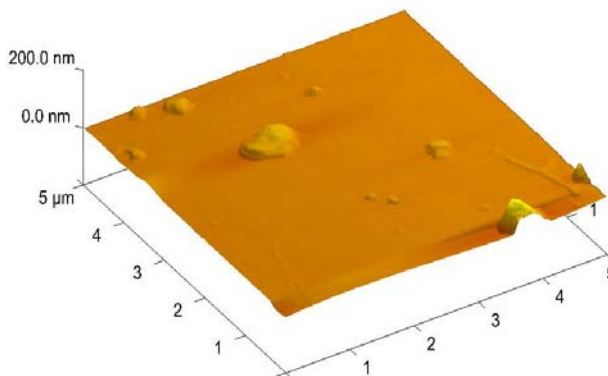


Рис. 1 - АСМ. Изображение топографии поверхности бентонита, размер частиц 0,9-1,3 мкм

Наблюдали организованную конусовидную форму больших конгломератов частиц с рельефной

поверхностью и аморфную форму в виде бугорочков у мелких. Изучение АСМ изображения топографии поверхности наноструктурного бентонита позволило выявить, что нанобентонит представляет собой слипшиеся частицы размером от 5,0 до 82,0 нм. Сгруппированные частицы имели форму расплюснутых, стекающих бугорков разных размеров. Расположение конгломератов частиц носило хаотичный характер (рис. 2).



**Рис. 2 - АСМ. Изображение топографии поверхности наноструктурного бентонита, размер частиц 5,0-82,0 нм**

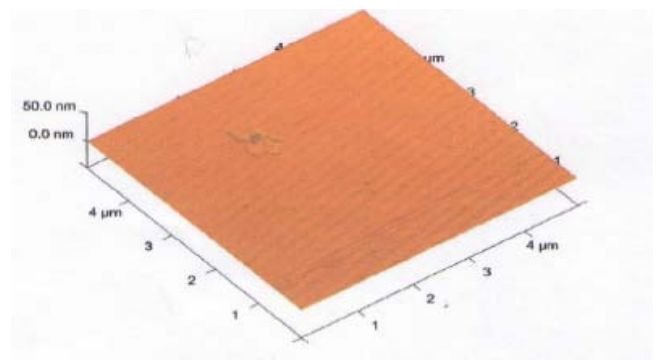
При изучении структуры фосфоритной муки в сканирующем зондовом микроскопе наблюдали отчетливо сформированные частицы вытянутой капсулообразной конфигурации, напоминающие по форме зерно пшеницы. Эти частицы характеризовались однородностью размеров, имели ширину 320,0-400,0 нм и длину 0,8-1,2 мкм. Частицы располагались хаотично, образуя группы по два и три «зерна», что, предположительно, свидетельствует о структурной решетке фосфорита. После ультразвуковой обработки фосфоритной муки наблюдали частицы продолговатой и сферической формы с размерами от 60,0-120,0 нм. Кроме этого наблюдали более крупные образования с размерами порядка 450,0 нм. Отмечали отсутствие четкой организации вещества. При более детальном изучении структуры было обнаружено, что выявленные образования с размерами 450,0 нм являются системой, состоящей из выше упомянутых мелких частиц. Подобная картина указывала на то, что под воздействием ультразвука произошло разделение этой системы на составляющие частицы.

При изучении сканированной поверхности сапропеля обнаружены частицы различной формы и величины, размеры которых составили от 405,0 нм до 3,9 мкм. Наблюдали и более крупные образования, размеры которых превышали 5,0 мкм. Средний размер частиц составил 1340,0 нм. Отмечали, что некоторые частицы имели характерную форму в виде сдвоенных округлых конусов больших размеров, а некоторые частицы сравнительно меньших размеров состояли из трех округлых конусов, кроме этого присутствовали и меньшие по размеру хаотично разбросанные частицы, повторяющие вышеописанные формы. Четкая организация строения вещества отсутствовала. При сканировании поверхности

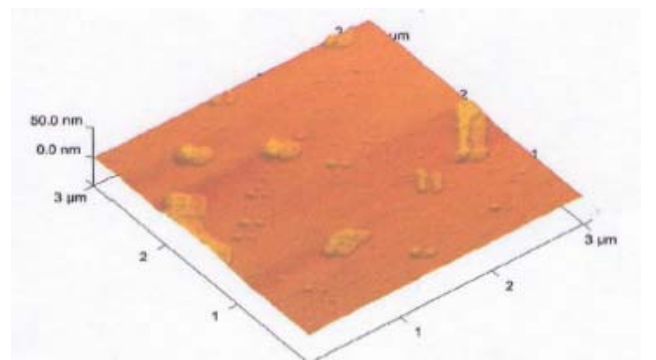
наноструктурного сапропеля обнаружены частицы различной формы, размеры которых были от 45,0 до 180,0 нм, средний размер – 90,0 нм. Следует отметить, что частицы наноструктурного сапропеля напоминали по форме частицы макроаналога, но в отличие от него наблюдали организацию структуры в группы по три частицы на равноудаленных расстояниях. С учетом того, что сапропель является органо-минеральным веществом, можно предположить, что сдвоенные наноструктурные конусовидные частицы имеют органическое происхождение, поскольку подобное вещество представлено крупными молекулами с большим количеством связей. Мелкие тройчатые конусовидные частицы, по нашему мнению, имеют неорганическое происхождение.

При изучении глауконита наблюдали систему частиц плоской лепесткообразной и объемной овальной форм с размерами 200,0-320,0 нм (рис. 3). По форме своего соединения частицы напоминали цветок с пятью лепестками и ярко выраженной сферической серединой. Конгломераты частиц при сканировании на одном поле встречались очень редко, что обусловлено единичной структурой глауконитового песка.

После ультразвуковой обработки визуализировали частицы продолговатой, косточкообразной и сферической форм с размерами 80,0-120,0 нм. Эти образования также являлись системой, состоящей из вышеупомянутых мелких спаренных частиц, однако в отличие от макроаналога наблюдали в одном поле несколько пар частиц (рис. 4).



**Рис. 3 - АСМ. Изображение топографии поверхности глауконита, размер частиц 200,0-320,0 нм**



**Рис. 4 - АСМ. Изображение топографии поверхности наноструктурного глауконита, размер частиц 80,0-120,0 нм**

Таким образом, установлено, что по своей микроструктуре изученные нами минералы представляют собой конгломераты слипшихся частиц различных размеров от микрометрового до нанометрового диапазона. Изображение их топографической поверхности показало, что они имеют разной величины частицы конусовидных, капсулообразных, листообразных, сферических и бугорчатых форм. Под воздействием ультразвука у наноструктурных минералов произошло расщепление и раскидывание слипшихся частиц, при этом диспергированные частицы нанометрового диапазона существенно отличались по форме и величине от исходных, что очень показательно просматривается в изображениях глауконита, где цветкообразная форма системы разбилась на частицы продолговатой, косточкообразной и сферической форм.

Подобная картина дает основания полагать, что изменение структуры влечет за собой изменение свойств вещества.

Диспергирование конгломератов (сгустков) до структурных составляющих частиц разрывает связи между частицами и способствует их раскидыванию, а наличие деионизированной воды предотвращает обратное образование конгломератов. В связи с этим каждая частица наноструктурного минерала имеет максимальное количество открытых химически активных связей и наибольшую поверхность соприкосновения для контакта.

Таким образом, при изучении минералов, полученных из них наноструктурных веществ и исследовании их химического, минерального составов, структуры и некоторых свойств установлено, что:

- 1) Минералы – бентониты, фосфоритная мука, сапропель, глауконит в своем химическом составе имели в разных количествах соединения алюминия, кремния, кальция, магния, железа, фосфора, в минеральном составе отмечали схожесть составляющих компонентов, однако по структуре существенно отличались друг от друга;
- 2) наноструктурные минералы имели площадь поверхности, превышающую таковую у макроаналога в 15-18 раз;
- 3) по своей структуре минералы представляли собой конгломераты слипшихся частиц различных размеров от микрометрового до нанометрового диапазона – 0,1-5,0 мкм; по физическим свойствам они имели разного размера хаотично

расположенные частицы конусовидных, капсулообразных, листообразных, сферических, бугорчатых и др. форм;

- 4) наноструктурные минералы существенно отличались от исходных макроаналогов, размер их частиц колебался в основном в пределах 5,0-120 нм, отмечали четкое распределение частиц по размерам; по форме наночастиц наблюдали бугорчато расплывшиеся, остроугольные конусовидные, косточкообразные; частицы некоторых наноминералов были отчетливо структурированы в системы по парно или по три частицы.

## Литература

1. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2011 году». – Электрон. дан. – 2011. – URL: <http://www.mnr.gov.ru/regulatory/list.php?part=1450>. (15.07.2003).
2. Дистанов, У.Г. Нетрадиционные виды нерудного минерального сырья / под ред. У.Г. Дистанова, А.С. Филько. – М.: Недра, 1990. – 260 с.
3. Герасимов, А.П. Влияние наноразмерного фосфорита на метаболизм и росто-весовые показатели птицы мясной продуктивности / А.П. Герасимов, В.О. Ежков, А.М. Ежкова, И.А. Яппаров // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 7. – С. 213-217.
4. Ежков В.О., Биккина Л.М.-Х., Поливанов М.А. Влияние наноструктурной водно-цеолитной суспензии на продуктивность гречихи. – Вестник Казанского технологического университета. – Казань, 2013. – Т.16. – № 19. – С. 241-245.
5. Ежкова, А.М. Коррекция содержания солей тяжелых металлов бентонитами в системе «почва-растение-животное-животноводческая продукция» в регионах различной степени техногенной нагрузки / А.М. Ежкова А.Х. Яппаров, И.А. Яппаров, В.О. Ежков. – Казань: Центр инновационных технологий, 2008. – 340 с.
6. Ежков, В.О. Влияние разных доз цеолитсодержащего минерала на функциональную морфологию органов иммуногенеза цыплят-бройлеров / В.О. Ежков, М.С. Ежкова, И.А. Яппаров // Актуальные проблемы развития агропромышленного комплекса в Верхневолжье: материалы всеросс. науч.-практ. конф. – Суздаль, 2011. – С. 345-353.
7. Алиев, Ш.А. Научное обоснование применения местных агроуд в качестве удобрений в земледелии Среднего Поволжья / Ш.А. Алиев, Т.Х. Ишхаев, А.Х. Яппаров. – Казань: Центр инновационных технологий, 2009. – 240 с.
8. Файзрахманов, Р.Н. Изучение эмбриотоксичности и тератогенных свойств сапропеля озера Белое Тукаевского района / Р.Н. Файзрахманов, Ш.К. Шакиров, М.А. Багманов, Р.Н. Файзрахманов-мл. // Учен. записки КГБВМ им. Н.Э. Баумана. – 2012. – Т.208. – С. 253-256.

© В. О. Ежков – д-р вет. наук, проф. каф. ПИМП КНИТУ, [egkov-vo@mail.ru](mailto:egkov-vo@mail.ru); А. Х. Яппаров – д-р с/х наук, проф., дир. ГНУ Татарский научно-исследовательский институт агрохимии и почвоведения Российской академии сельскохозяйственных наук, [niiakp2@mail.ru](mailto:niiakp2@mail.ru); Е. С. Неведьев – д-р хим. наук, проф., зав. каф. физики КНИТУ, [nefediev@kstu.ru](mailto:nefediev@kstu.ru); А. М. Ежкова – д-р биол. наук, зав. отделом животноводства и ветеринарии Российской академии сельскохозяйственных наук, [egkova-am@mail.ru](mailto:egkova-am@mail.ru); И. А. Яппаров – канд. с/х наук, зав. отд. разработки био- и нанотехнологий в земледелии и животноводстве того же ин-та, [niiakp2@mail.ru](mailto:niiakp2@mail.ru); А. П. Герасимов – асп. каф. ПИМП КНИТУ, [andris.gera@mail.ru](mailto:andris.gera@mail.ru).

© V.O. Ezhkov - Prof., Kazan National Research Technological University, [egkov-vo@mail.ru](mailto:egkov-vo@mail.ru); A. H. Yapparov - Prof., Tatar scientific research institute of agrochemistry and pedology of Russian academy of agricultural sciences, [niiakp2@mail.ru](mailto:niiakp2@mail.ru); E. S. Nefed'ev - Prof., Kazan National Research Technological University, [nefediev@kstu.ru](mailto:nefediev@kstu.ru); A. M. Ezhkova - Prof., Tatar scientific research institute of agrochemistry and pedology of Russian academy of agricultural sciences; I. A. Yapparov - Tatar scientific research institute of agrochemistry and pedology of Russian academy of agricultural sciences; A.P. Gerasimov - Kazan National Research Technological University.