

УДК 541.183+628.515

МОРФОЛОГІЯ ТА ТЕКСТУРА САПОНІТІВ УКРАЇНИ

**Богатиренко В.А.¹, Ткаченко Т.В.², Нестеровський В.А.³,
Прибора Н.А.¹, Андрєєва О.В.¹**

¹*Український державний університет імені Михайла Драгоманова,
Київ, vitabog@gmail.com*

²*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря,
Київ, ttv13ttv@gmail.com*

³*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
Київ, v.nesterovski@ukr.net*

Представлено інформацію щодо досліджень морфології та текстури поверхні частинок сапонітових глин України. Показано, що очищені від домішок природні сапоніти є агрегованими, причому нанорозмірні часточки, що будують ці агрегати, мають прямокутну форму, а також форму пірамідок з гострими або усіченими вершинами.

Ключові слова: сапоніти України, морфологія, текстура.

MORPHOLOGY AND TEXTURE OF SAPONITES OF UKRAINE

**Bohatyrenko V.A.¹, Tkachenko T.V.², Nesterovskiy V.A.³,
Prybora N.A.¹, Andreeva A.O.¹**

¹*National Pedagogical Dragomanov University, Kyiv,
vitabog@gmail.com,*

²*V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry
(IBOPC) of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv,
ttv13ttv@gmail.com*

³*Taras Shevchenko National University, Faculty of Geography
Kyiv, v.nesterovski@ukr.net*

Information on studies of the morphology and surface texture of saponite clay particles in Ukraine is presented. It is shown that natural saponites purified from impurities are aggregated. Moreover, the nanoscale particles that make up these aggregates are rectangular in shape, as well as pyramid-shaped with sharp or truncated tops.

Keywords: saponites of Ukraine, morphology, texture.

Відомо, що аутогенез глин відбувається або через їх неоформування – пряме осадження з розчину, або перетворення

мінералів-попередників. У наслідок осадження з розчину кристалізується нова мінеральна структура. Перетворення уламкових мінералів-попередників – процес, який називають «неоутворення шляхом приєднання», – може теж здійснюватися по-різному: осадженням на вже існуючих природних поверхнях або трансформацією, яка включає хімічні реакції на твердих поверхнях. Останні два процеси були визнані ефективними механізмами утворення Mg–глин з шаруватою структурою типу 2:1. Аутигенні Mg–глинисті мінерали зустрічаються як в сучасних, так і в древніх морських і неморських умовах осадконакопичення, хоча ймовірним є утворення цих глин в гідротермальних континентальних і морських умовах. Збагачені залізо-магнезійними материнськими породами евапоритові середовища осадконакопичення (лужні озера та морські басейни) вважаються найбільш сприятливими умовами для утворення цих глин на поверхні землі. У таких умовах Mg–глини формують профілі вивітрювання і ґрунти, можуть утворювати потужні відкладення [1].

Ташківське родовище сапонітів було виявлено у 1988–1992 рр. Побузькою ГРП під час проведення на території Хмельницької області пошуково-оціночних робіт на сировину. Родовище утворилося внаслідок підводного хімічного вивітрювання та подальшої метаморфізації вулканічних туфів протерозою. Сапонітові глини стратиграфічно (рис. 1) входять до складу бабінської світи нижнього венду (волинська серія), знизу вони підстеляються пісковиками горбашівської світи, а зверху перекриваються фрагментами різновікових порід чарторийської, розницької, колківської світ верхнього венду могилів-подільської серії та відкладами мезокайнозою. На Ташківському родовищі, сапоніти перекриваються безпосередньо відкладами сеноманського ярусу крейдової системи та антропогену. Потужність розкривних порід від 0,5 до 8–10 м. Балансові запаси за категоріями А.В.С₁ становлять 4832 тис. т. Сумарні прогнозні ресурси сапонітових глин на Хмельниччині оцінюються в 100 млн. т.

На сьогодні дані щодо морфології та текстури поверхні частинок українських сапонітів обмежені лише використанням з

[illegible]

У зв'язку з цим була поставлена задача дослідити топографію та властивості тривимірних зображень поверхні частинок максимально очищених від домішок сапонітів, одержаних з високою роздільною здатністю методом атомно-силової мікроскопії.

Очищення глини – сирцю проводили відбором грубих механічних домішок, після чого глину подрібнювали на дробарці, висушували за кімнатної температури. Далі використовували відомий метод відмулювання шляхом осадження в стоячій дистильованій воді (відповідно до ДСТУ Б В.2.7–232:2010). Спочатку готували концентровану глинисту суспензію у дистильованій воді і витримували її впродовж 24 годин. Для відокремлення домішок кварцу та грубодисперсних частинок суспензію знову перемішували і через 2 хвилини відокремлювали від грубодисперсного осаду, що утворювався. Після відстоювання очищеної суспензії, надосадову рідину декантували. Далі до густої

глинистої маси додавали хлоридну кислоту з масовою часткою 10 % для видалення домішок, в першу чергу, гематиту. Далі глинисту суспензію промивали до повного видалення СГ-йонів, фільтрували, висушували за температури 90–110 °С та подрібнювали на дисковому подрібнювачі.

Для дослідження топографії та нанопрофілю поверхні очищених сапонітів було використано атомно-силовий мікроскоп NT-206 («Мікротестмашини» м. Гомель, Білорусь) зі стандартним зондом CSC37 та жорсткістю консолі 0,3–0,6 Н/м. Сканування проводили в контактному статичному режимі зі швидкістю 10 мкм/сек і кроком 0,3 нм. Підготовку зразків очищеного природного сапоніту проводили у такий спосіб: брали наважку порошку масою 4 мг і розтирали порошок в агатовій ступці впродовж 3 хвилин, після чого гомогенізували його з етанолом (5 мл) впродовж 15 хвилин. Отриману суспензію (0,25 мл) наносили на скло і підсушували за 50 °С до постійної маси.

2D зображення ділянки поверхні розміром $10,1 \times 10,1$ мкм представлені на рис. 2. Надалі будемо називати її первинною.

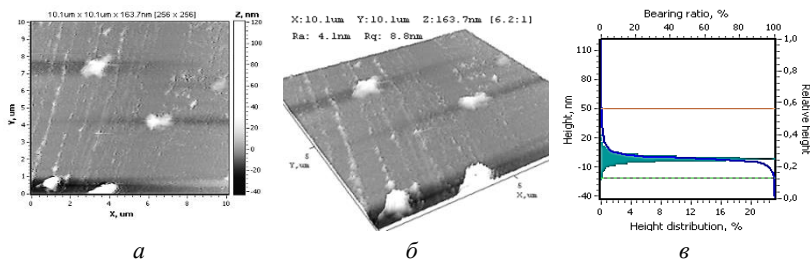


Рис. 2. 2D- (а) та 3D- (б) зображення ділянки поверхні та перепад висот на ній (в)

Згідно з зображенням можна виділити три характерні області: великі агрегати, скупчення дрібніших частинок і лінійні (гребенеподібні) утворення. Перепад западин і висот на цій ділянці становить від $-20,7$ до $+51,0$ нм. 3D зображення виокремленої ділянки свідчить про те, що шорсткість її становить $R_a = 4,1$ нм, рис. 2, б.

Для визначення розмірів великих агрегатів на зображенні на рисунку 1 ділянці виділено область №1 (рис. 3) з лінією перетину

1–2 (рис. 3, *а*), для якої наведено профіль цього перетину, рис. 3, *б*.

Аналіз виділених агрегатів показав, що висота великих агрегатів становить 46,3 і 35,5 нм, а деяких дрібніших – 4,9 і 6,3 нм. Довжина лівого верхнього агрегату досягає 1,7 мкм, а його ширина – 1,4 мкм. Правий верхній агрегат має довжину і ширину відповідно 1,4 мкм та 0,97 нм.

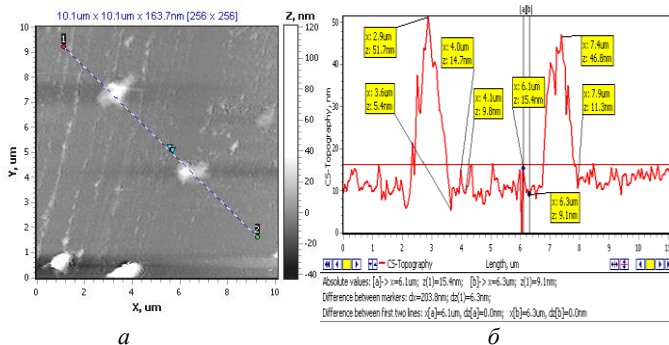


Рис. 3. Перетин 1-2 (*а*) та його профіль (*б*) для області №1 первинної ділянки

Для більш детального встановлення будови лівого верхнього великого агрегату з нього було виділено ділянку № 1а з розміром 2,2 мкм × 2,0 мкм × 68,2, рис. 4. На 3D зображенні цієї ділянки видно, що агрегат (конгломерат) сформований з частинок прямокутної форми.

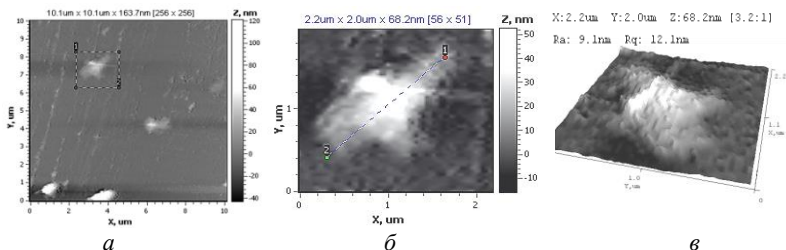


Рис. 4. Зображення області №1а первинної ділянки (*а*), перетину 1-2 цієї ділянки (*б*) та її 3D зображення (*в*)

Для з'ясування особливостей топографії скупчення частинок у верхньому правому сегменті з початкового скану було виділено

ділянку №2 розміром $2,9 \times 2,4$ мкм (рис. 5, а). За 3D зображенням (рис.5, б), можна визначити, що шорсткість цього сегменту становить $R_a = 2,9$. Видно, що частинки являють собою пірамідки здебільшого з гострими вершинами.

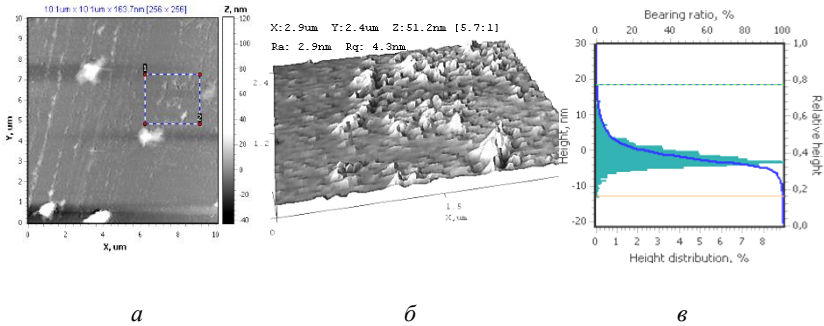


Рис. 5. 2D (а), 3D (б) зображення скану сегменту скупчення часточок сапоніту та перепад висот в сегменті (в)

Дані гістограми цієї ділянки свідчать про те, що в цьому випадку перепад западин і висот менший і становить від $-12,6$ до $+18,9$ нм) рис. 5, в. На рис. 6 а показано переріз 1–2 у виділеній ділянці № 2 початкового скану та його профіль, рис. 6, б. Для частинок на цьому перерізі характерні висоти: 4,7; 10,9; 14,3; 5,2 нм і плоскі вершини шириною до 51,8 нм.

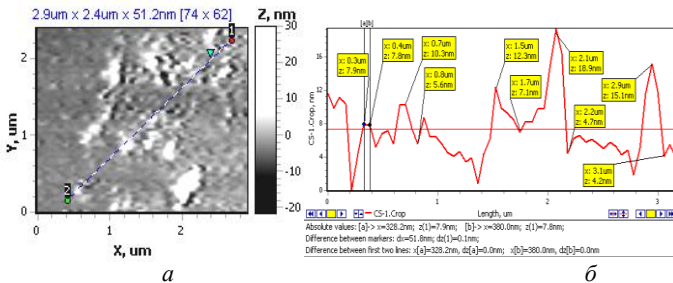


Рис. 6. 2D (а), 3D (б) зображення скану сегменту скупчення часточок сапоніту та перепад висот в сегменті (в)

Було проведено повторне виділення ділянки №2а розміром $1,7 \times 1,5$ нм у попередньо виокремленій ділянці №2. На рис. 7 наведено зображення цієї виділеної області (а), її 3D зображення

(б), топографію з перетином 1–2 (в) та гістограму (с). Встановлена за 3D зображенням шорсткість становить 3,3 нм. Дані гістограми свідчать про те, що на цій виділеній ділянці перепад западин і висот становить від $-13,4$ до $+16,0$ нм. Характерні висоти ще менші і становлять (нм): 12,9; 3,0; 3,7; 3,0 та 8,3.

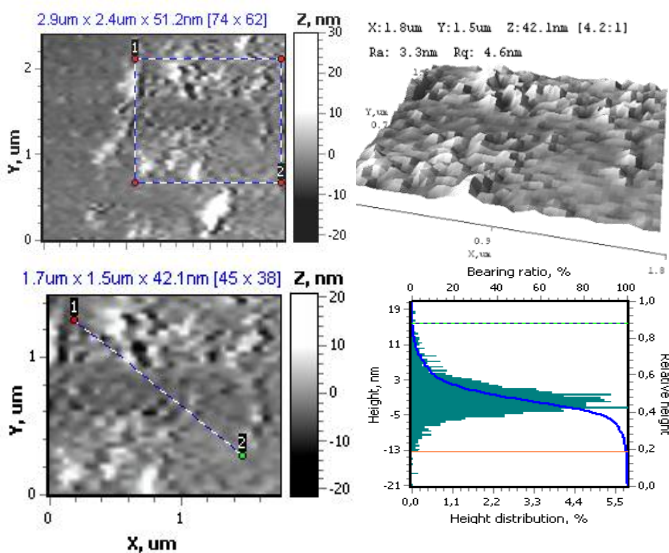


Рис. 7. Зображення: (а) області ділянки №2 вихідного скану; (б) 3D зображення ділянки №2 вихідного скану; (в) топографії ділянки №2 вихідного скану з перетином 1-2 та гістограма (г)

Характеристика морфології і текстури виділеної ділянки (рис. 8, а) гребнеподібного рельєфу (доріжки) первинного скану наведено на рис. 8–10. Загальний перепад висот і западин становить від $-8,6$ до $+14,4$ нм (гістограма рис. 8, в) при шорсткості $R_a = 2,3$ нм (рис. 8, б).

Для визначення розмірів частинок, що складають гребінь, було проведено переріз 1–2 по гребеню (рис. 9, а) і наведено його профіль (рис. 9, б). Дані профілю свідчать про те, що гребінь

(доріжка) утворений наночастинками з висотами: 18,7; 8,6; 3,9; 5,3; 4,4; 7,04; 5,2; 1,7 нм.

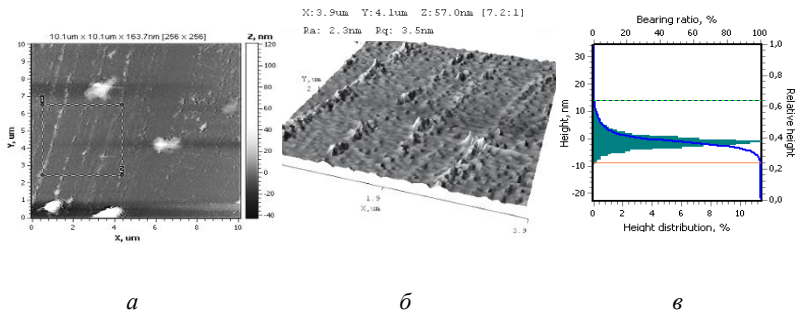


Рис. 8. Морфологія лінійної (гребенеподібної) області: (а) – виділена область; (б) – 3D зображення; (в) – гістограма

На рис. 9, а наведено зображення процесу виділення окремого гребеня та його 3D-зображення, рис. 9 б, в. З останнього видно, що доріжка складається з окремих частинок, що утворюють гребінь. На 3D-зображенні чітко видно гострі пірамідки або усічені частинки з плоскими вершинами, які утворюють безперервний ланцюжок.

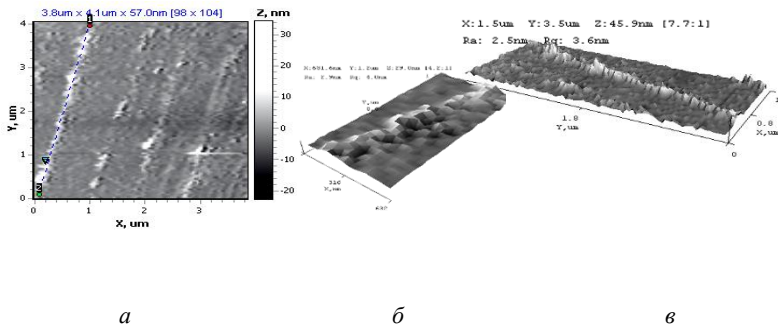


Рис. 9. Зображення перерізу 1–2 по гребеню (а) та профілю перерізу 1–2

Таким чином, застосування методу атомно-силової мікроскопії дозволило встановити, що порошок сапоніту є агрегованим глинистим мінералом. Розміри та форма агрегатів різні і представлені або великими конгломератами, або скупченнями дрібніших частинок, здатними укладатись у вигляді

гребенеподібних утворень. Найбільші виявлені агрегати з довжиною 46,3 нм, висотою 1,7 нм і шириною 1,4 нм відносяться до наночасточок. Агрегати сформовані з частинок прямокутної форми, пірамідок з гострими або усіченими вершинами.

Перелік використаної літератури

1. da Silva M.D., Gomes M.E.B., Mexias A.S., Pozo M., Drago S.M., Célia R.S., Silva L.A.C., Netto P., Gomes L.B., Porcher C.C. et al. Mineralogical Study of Levels with Magnesian Clay Minerals in the Santos Basin, Aptian Pre-Salt Brazil. *Minerals*. 2021. 11. P. 970. <https://doi.org/10.3390/min11090970>.
2. Богатиренко В.А., Нестеровський В.А., Каменських Д.С., Євдокименко В.О., Ткаченко Т.В., Андрєєва О.В. Природа активних центрів поверхні сапонітів ташківського родовища України. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2024. №15(2). С.183–199. <http://dx.doi.org/10.15407/hftp15.02.183>.
3. Sokol, H.; Sprynskyy, M.; Ganzuk, A.; Raks, V.; Buszewski, B. Structural, Mineral and Elemental Composition Features of Iron-Rich Saponite Clay from Tashkiv Deposit (Ukraine). *Colloids Interfaces*. 2019. №3. С.10–22. <https://doi.org/10.3390/colloids3010010>.
4. Yanushevskaya, O.I., Dontsova, T.A., Aleksyuk, A.I. et al. Surface and structural properties of clay materials based on natural saponite. *Clays Clay Miner.* 2020. 68. С.465–475. <https://doi.org/10.1007/s42860-020-00088-4>.
5. Гулієва Н.М. Хімічний аналіз та фізичні властивості природного матеріалу сапоніту. *Міжвузівський збірник «Наукові нотатки»*. Луцьк, 2014. Вип. № 44. С.78–82.
6. Рудь В.Д., Самчук Л.М., Савюк І.В., Повстяна Ю.С. Research analysis of saponite clay properties. *Technology Audit and Production Reserves*. 2015. Т.1. №4(21). С. 54–57. <https://doi.org/10.15587/2312-8372.2015.38185>.