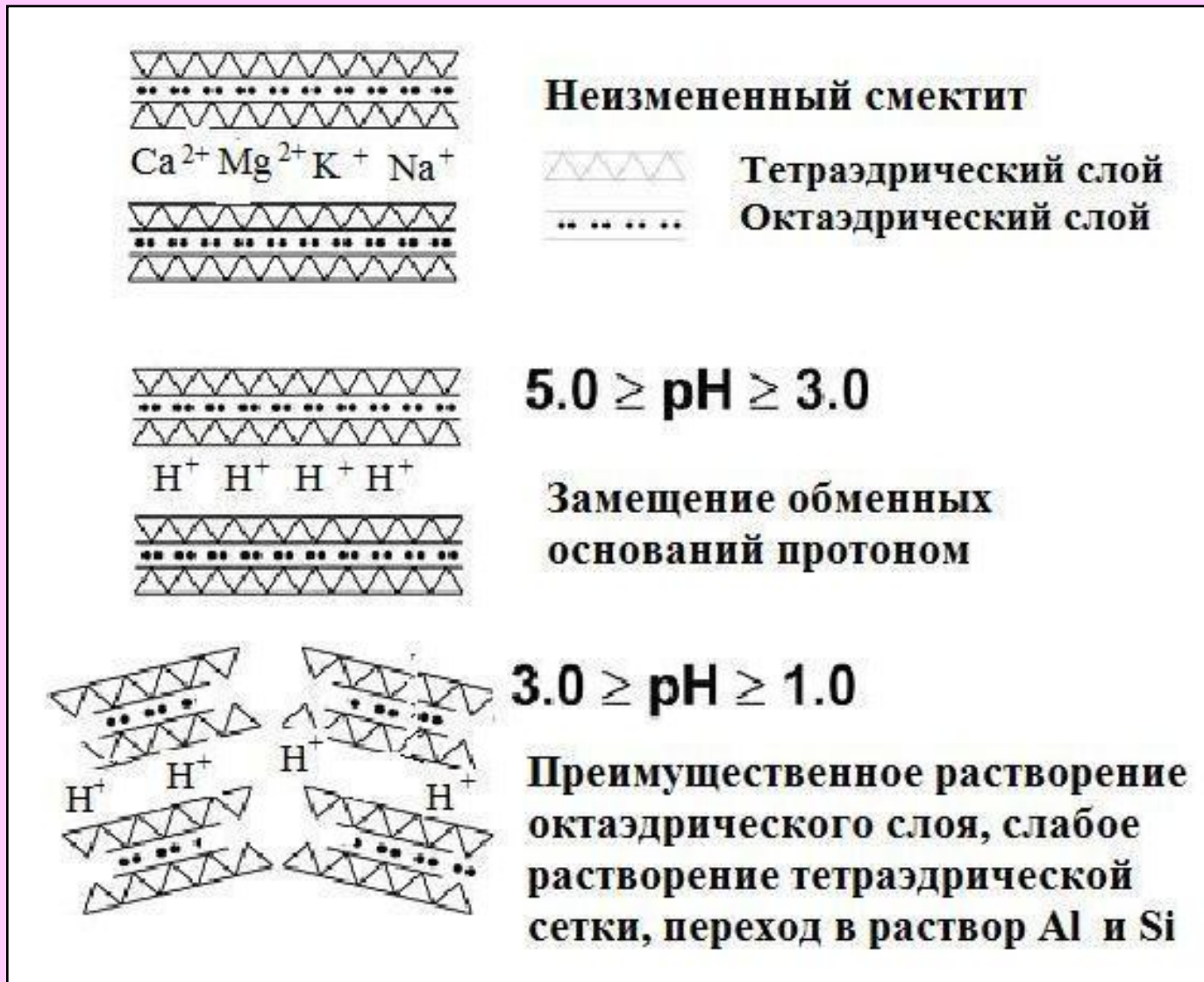
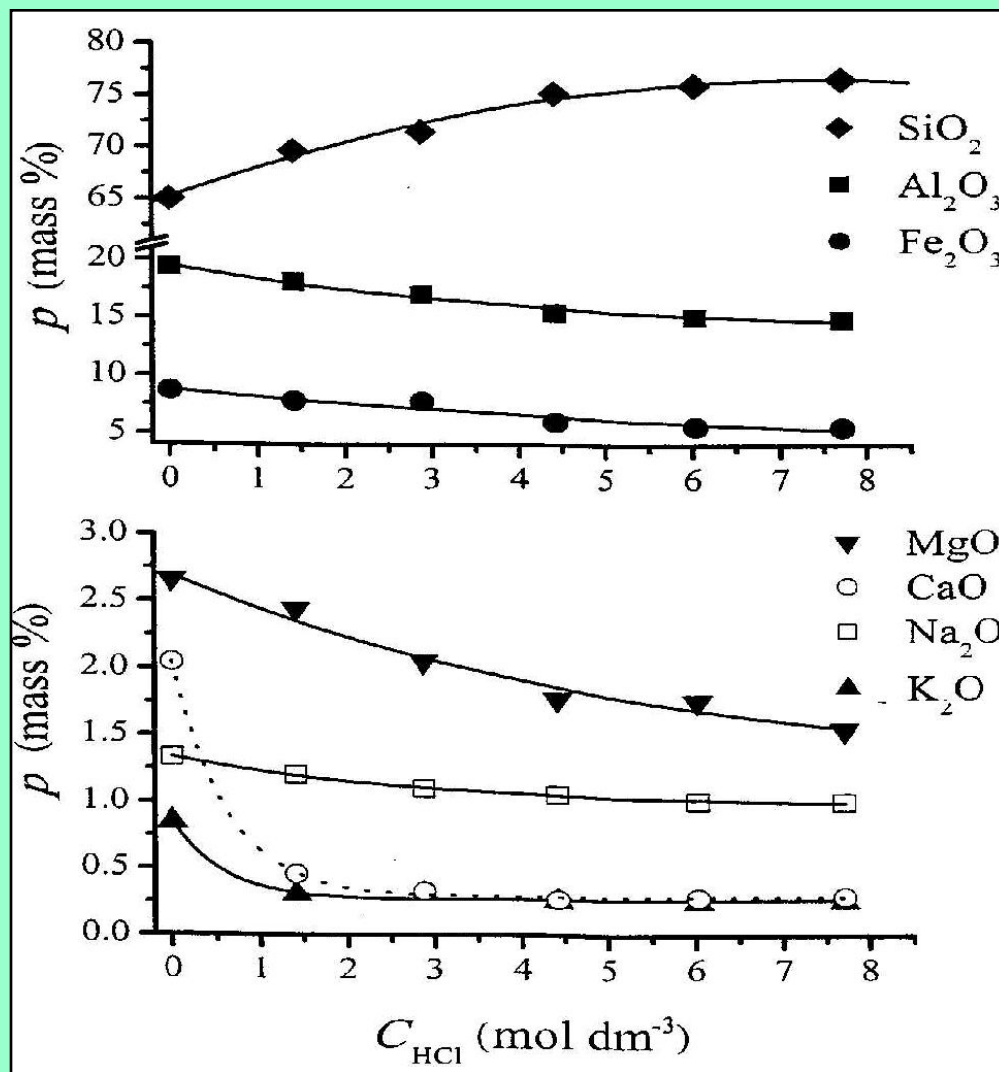


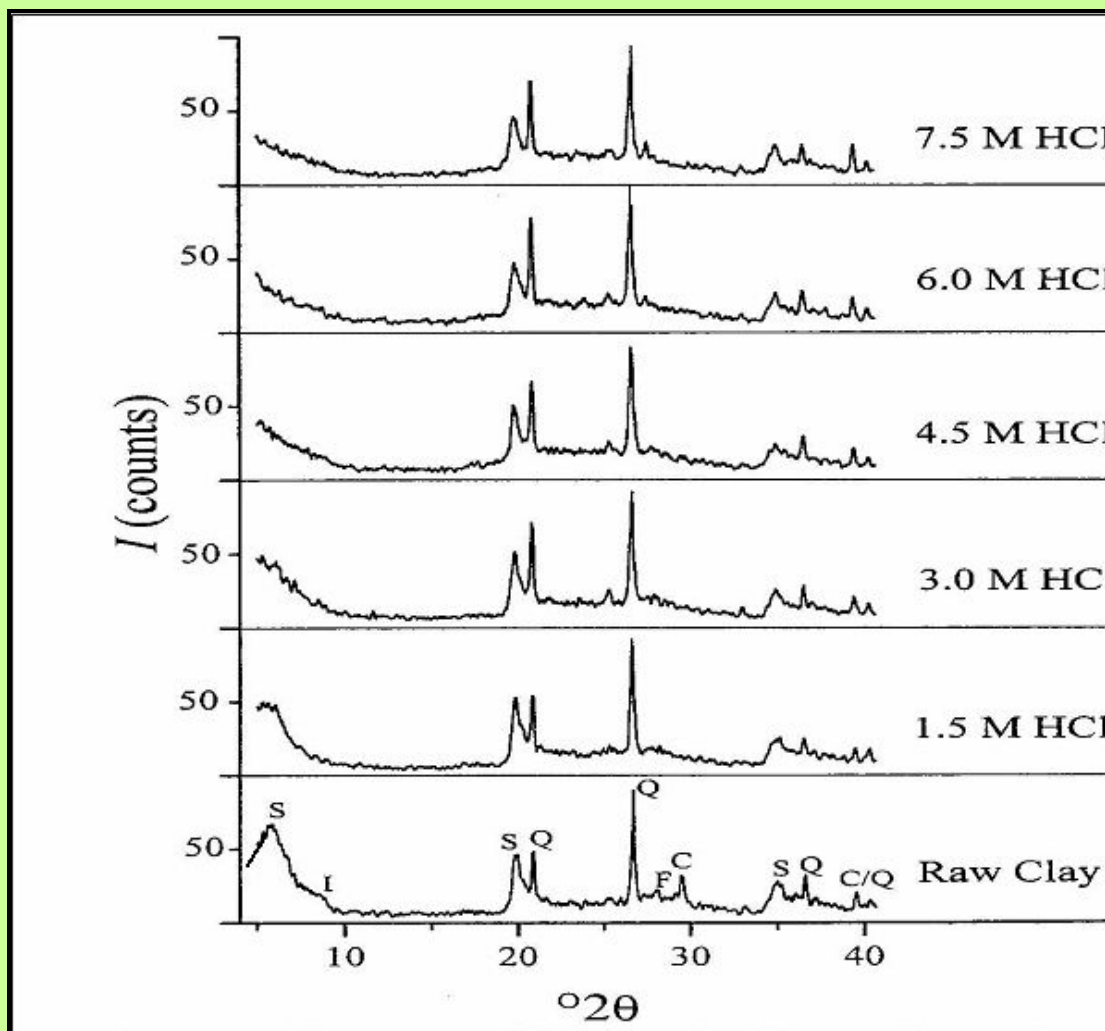
**Рис. 1.1. Начальные стадии растворения смектита при кислотной обработке (составлено по Shaw et al., 2009)**



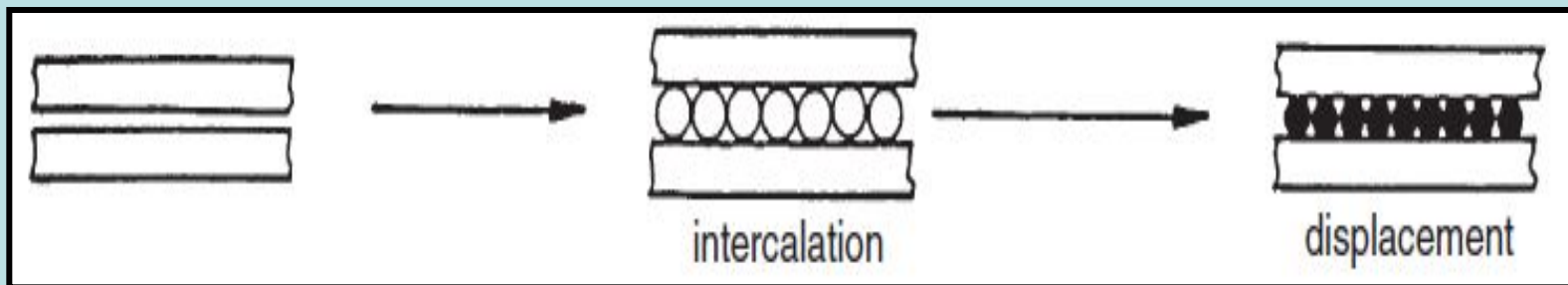
**Рис. 1.2. Изменение химического состава бентонита в результате обработки кислотой при 90<sup>0</sup>С (составлено по Vucović et al., 2006)**



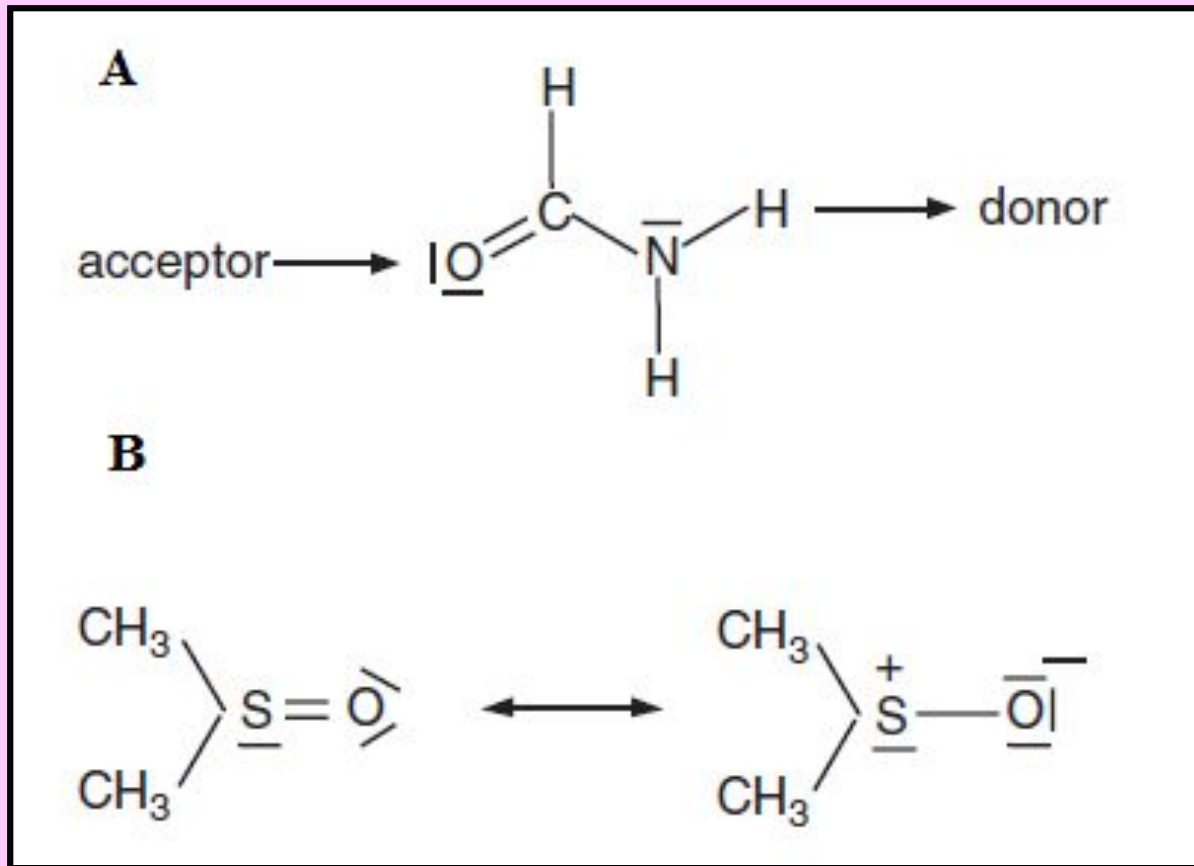
**Рис. 1.3. Рентген-дифрактограмма бентонита до и после обработки кислотой разной концентрации (составлено по Vисović et al., 2006)**



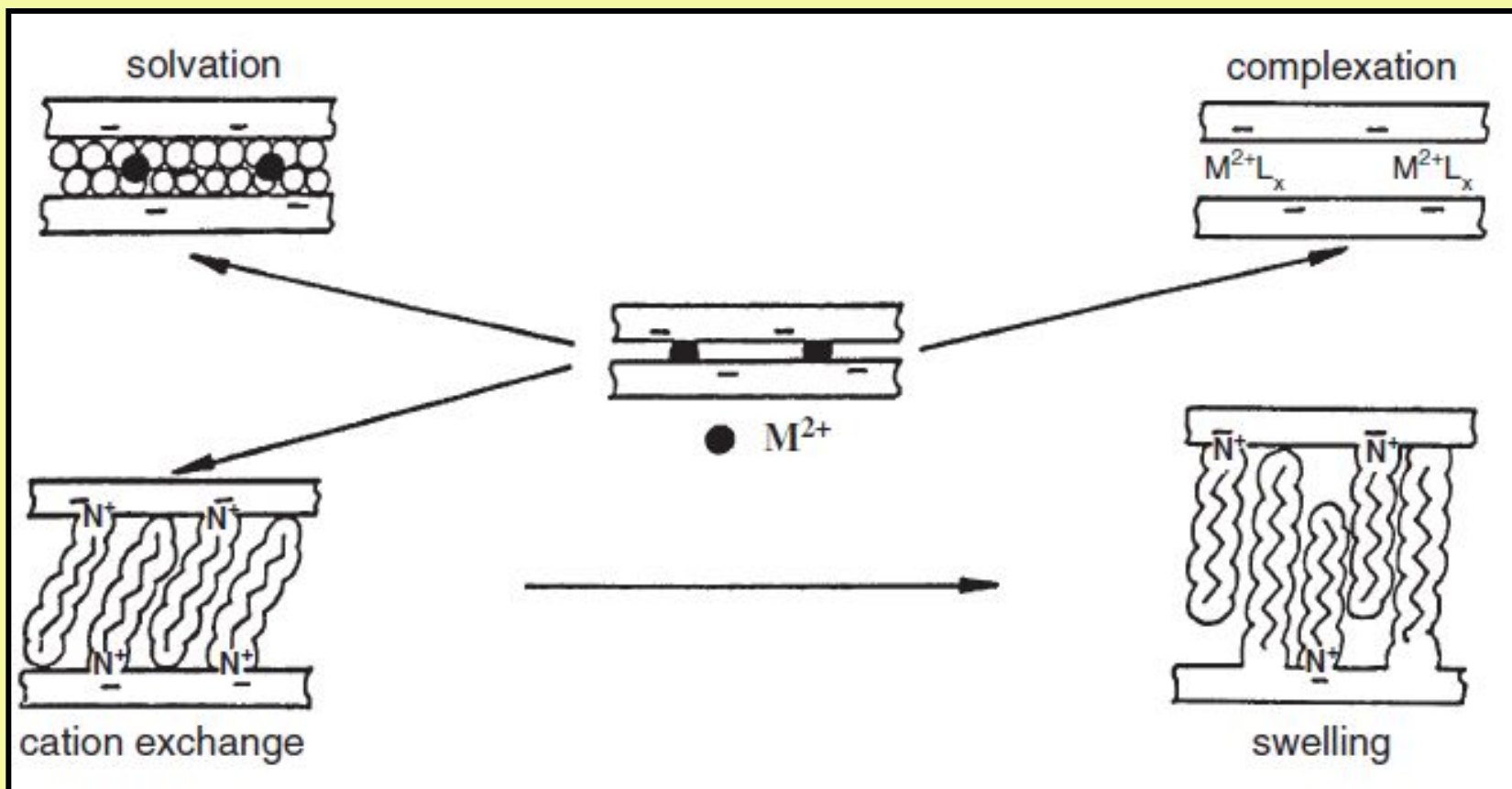
**Рис. 1.5. Схема процесса интеркаляции и вытеснения  
адсорбированных органических молекул  
на 1:1 глинистых минералах  
(составлено по Lagaly et al., 2006)**



**Рис. 1.6. Способная к формированию сильной водородной связи молекулой пиридина (А) и молекула диметилсульфоксида с сильным дипольным моментом (В)**



# Рис. 1.7. Различные типы взаимодействий сметитов с органическими молекулами (составлено по Lagaly et al., 2006)

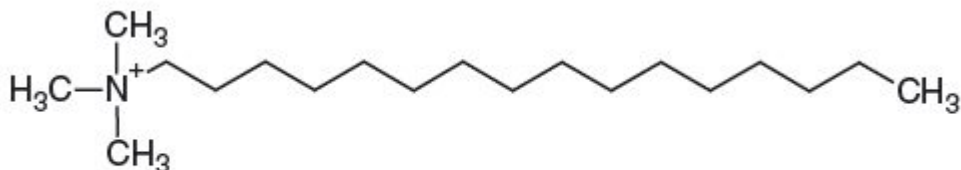
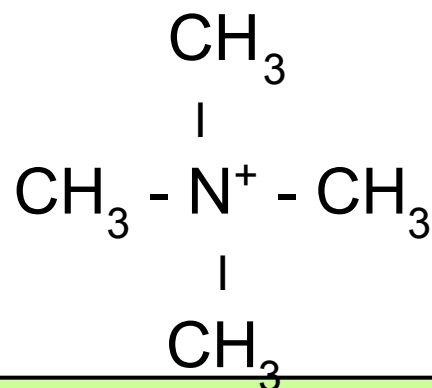


# Ионы, используемые для получения органо-глин

децил-аммонийные  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{NH}_3^+$  (C10)

додециламмонийные  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_3^+$  (C12)

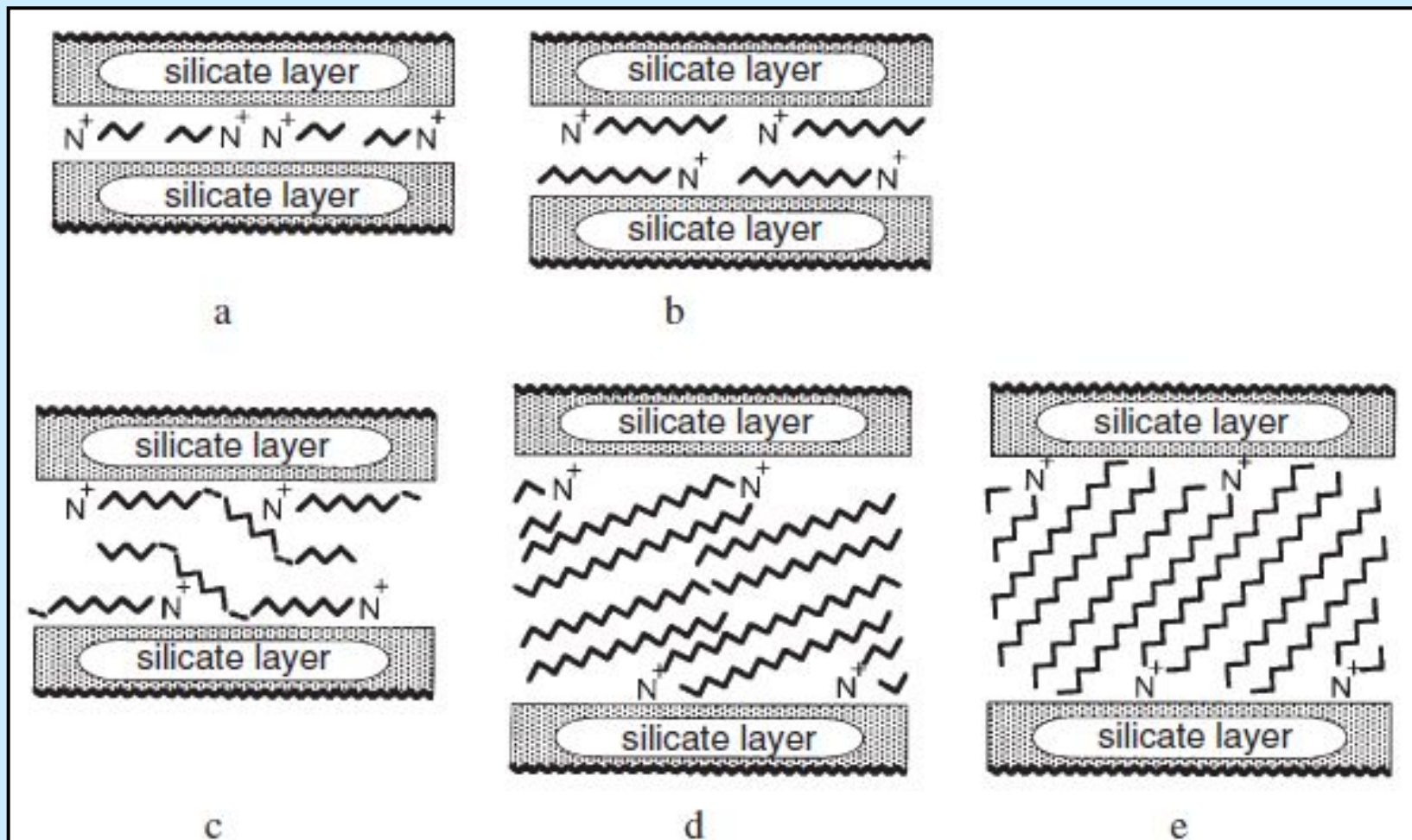
тетраметиламмоний



Hexadecyltrimethylammonium (HDTMA)

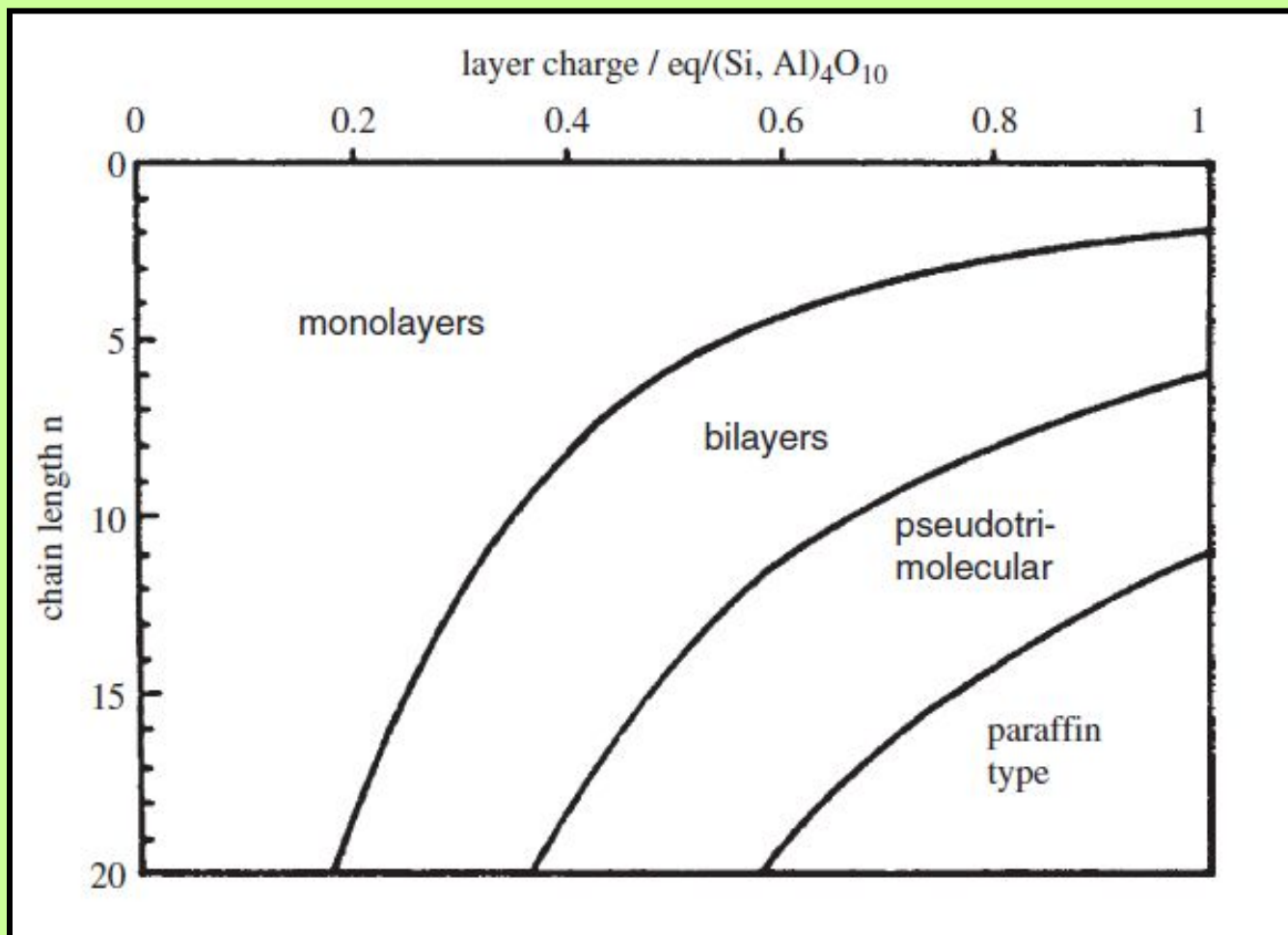


Рис. 1.7.а. Расположение алкиламмонийных ионов в межпакетных промежутках смектитов: (а) – монослой, (б) – бимолекулярный слой, (с) – псевдотримолекулярный слой, (д, е) – парафиноподобная упаковка

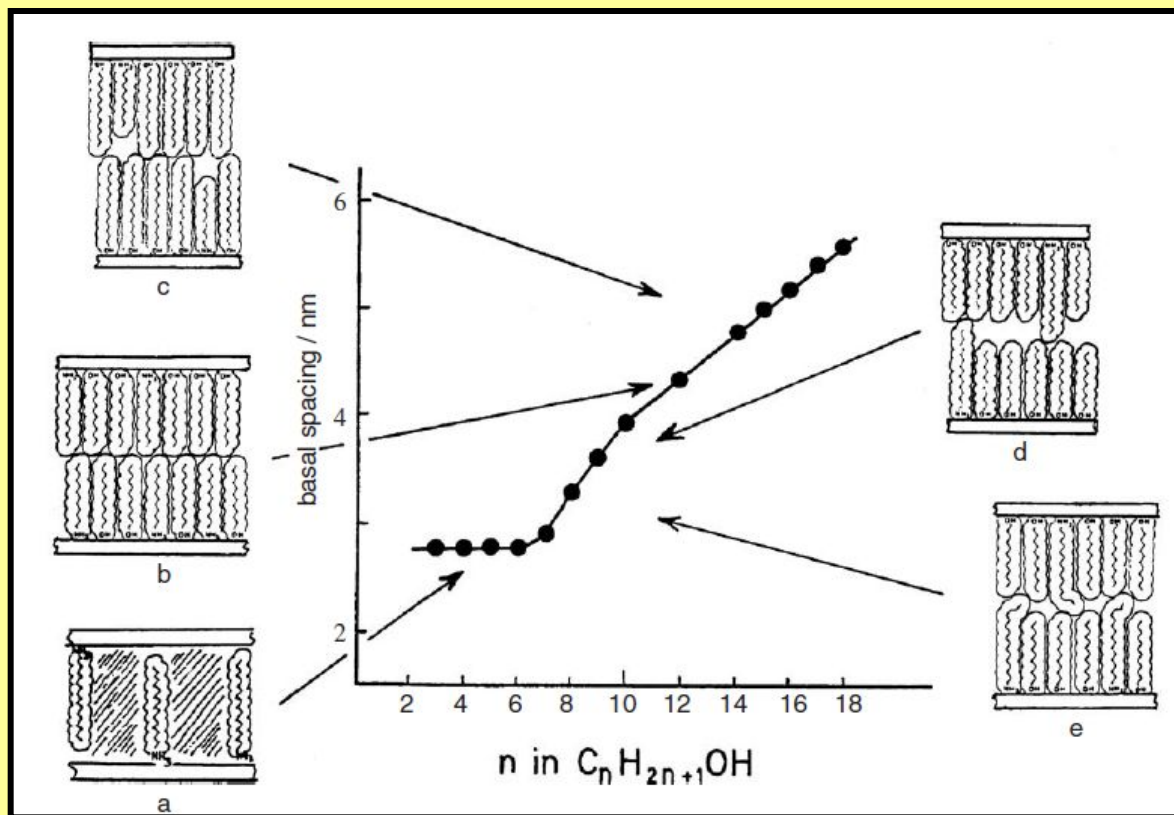




**Рис. 1.8. Влияние величины заряда и длины цепочки на расположение и упаковку алкиламмонийных ионов в межслоевых пространствах смектитов (составлено по Lagaly, 2006)**



**Рис. 1.9. Расположение и упаковка ионов додециламмония и молекул спиртов в межслоевых пространствах смектита: (a) – расположение молекул спиртов с малым числом атомов C; (b) – бимолекулярная структура с плотной упаковкой алкиламмонийных ионов и молекул и спиртов одинаковой длины; (c) и (d) – наличие вакантных пустот при разной длине алкиламмонийных ионов и молекул спиртов; (e) – уменьшением длины молекул за счет изогнутости (составлено по Lagaly, 2006)**

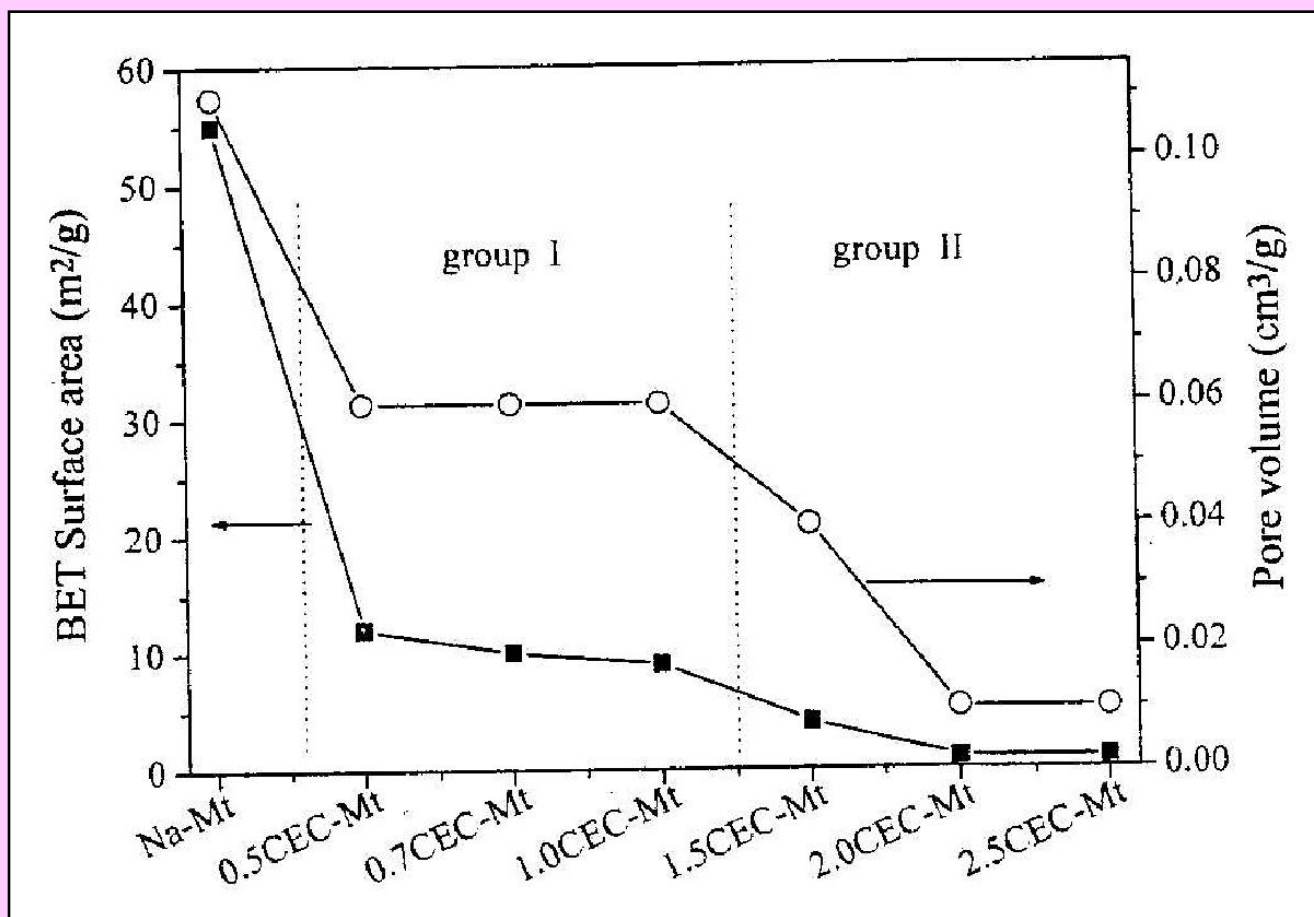


**Табл. 1.1. Сорбция четвертичных аминов с разной длиной цепочки на монтмориллоните в Na- и K-формах, в % от добавленного количества (составлено по Zhang et al., 1993)**

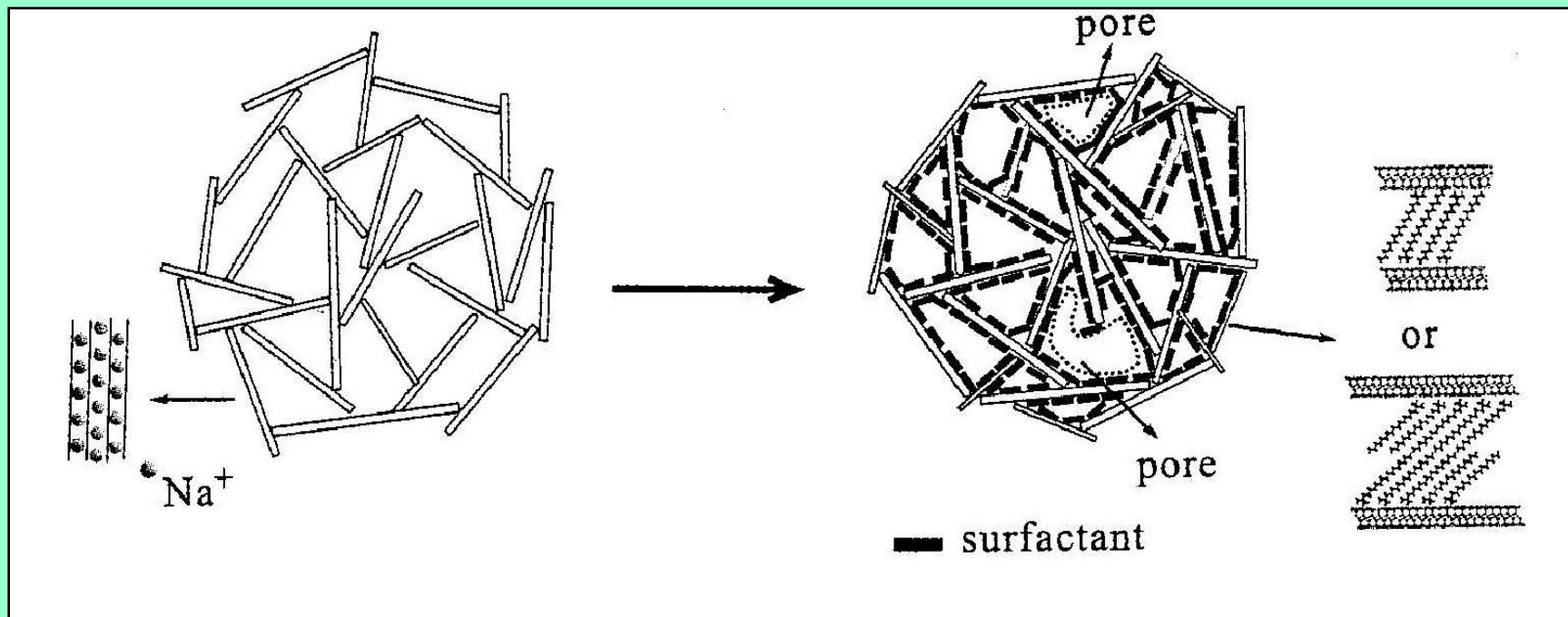
**НТМА – нонилтриметиламмоний (С9), ДТМА – додецилтриметиламмоний (С 12), ГДТМА – гексадецилтриметиламмоний (С19)**

<b>Добавлено аминов, % от ЕКО</b>	<b>Na-монтмориллонит</b>			<b>K-монтмориллонит</b>		
	<b>НТМА</b>	<b>ДТМА</b>	<b>ГДТМА</b>	<b>НТМА</b>	<b>ДТМА</b>	<b>ГДТМА</b>
<b>60</b>	<b>99,8</b>	<b>99,8</b>	<b>99,7</b>	<b>98,1</b>	<b>98,5</b>	<b>99,6</b>
<b>100</b>	<b>87,6</b>	<b>94,3</b>	<b>98,9</b>	<b>73,1</b>	<b>79,1</b>	<b>99,2</b>
<b>200</b>	<b>46,4</b>	<b>56,5</b>	<b>96,2</b>	<b>41,1</b>	<b>47,3</b>	<b>88,8</b>
<b>300</b>	<b>31,5</b>	<b>40,5</b>	<b>74,6</b>	<b>29,7</b>	<b>34,1</b>	<b>60,8</b>

Рис. 1.10. Удельная поверхности, рассчитанная по уравнению БЭТ, и объем порового пространства исходного Na-монтмориллонита и органо-монтмориллонита с разным количеством сорбированного HDTMA (составлено по He at al., 2006)



**Рис. 1.11. Схематическое изображение структуры Na-монтмориллонита и органо-глины (составлено по He et al., 2006)**



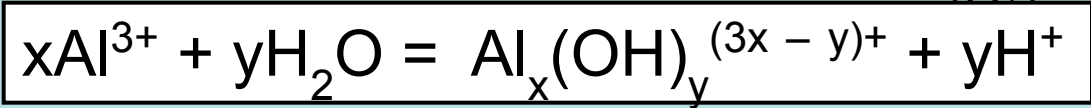
**Na-монтмориллонит**

**Органо-монтмориллонит**

# Гидролиз и полимеризация соединений алюминия

Ионный радиус  $Al^{3+}$  равен 0,05 нм

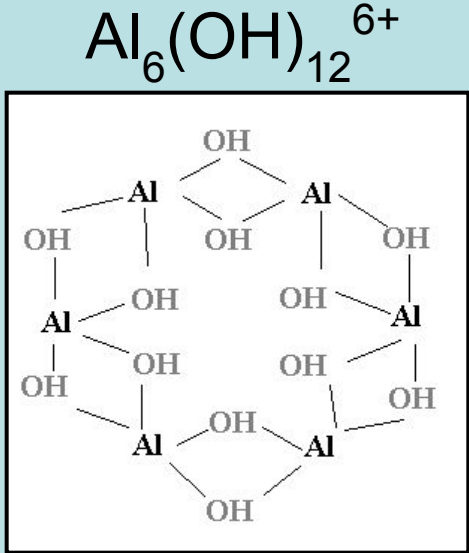
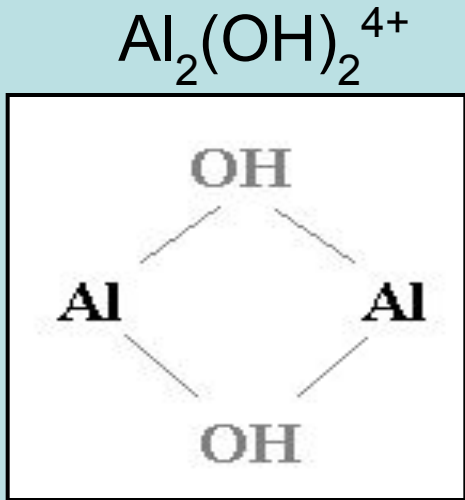
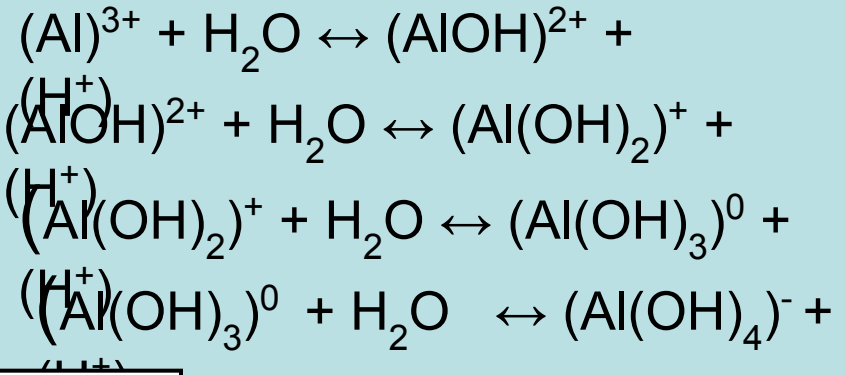
Реакция гидролиза

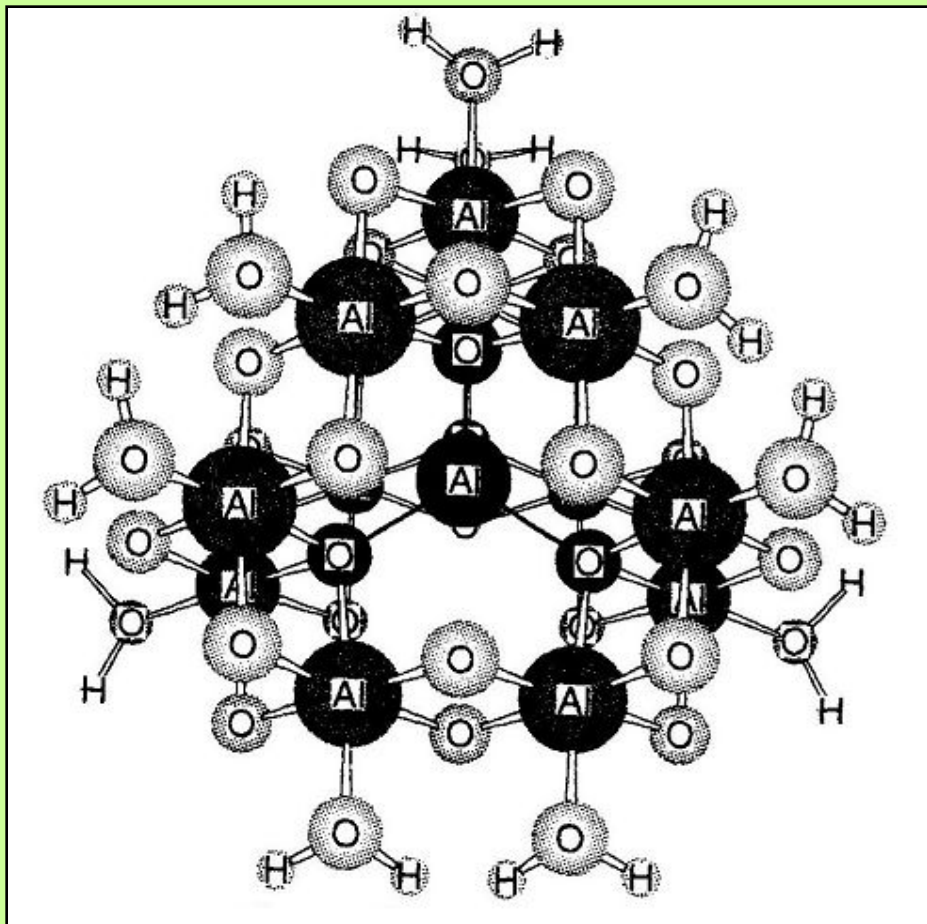


Общая формула гидроксополимеров Al:  $[Al_x(OH)_y]^{(3x-y)+}$

$1 \leq x \leq 54$     $1 \leq y \leq 144$

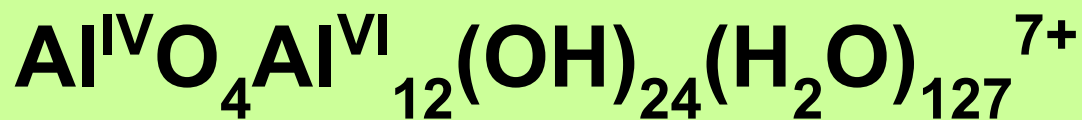
- $Al_2(OH)_2^{4+}$ ,  $Al_2(OH)_5^+$ ,
- $Al_3(OH)_8^+$ ,  $Al_3(OH)_4^{5+}$ ,
- $Al_6(OH)_{12}^{6+}$ ,  $Al_{10}(OH)_{22}^{8+}$ ,
- $Al_{13}(OH)_{30}^{9+}$ ,  $Al_{19}(OH)_{46}^{11+}$
- $Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+}$





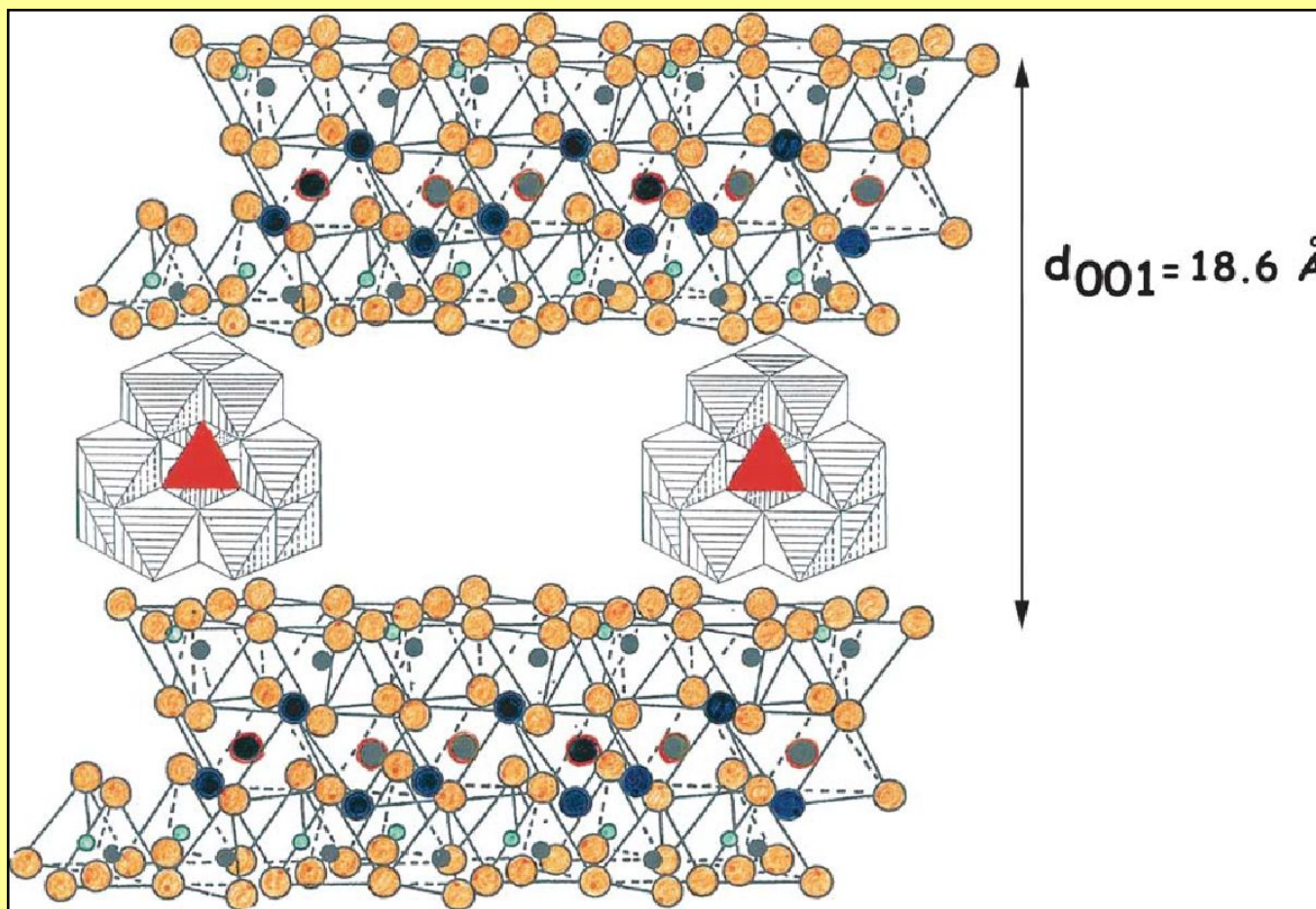
**Рис. 1.12.**  
**Схематическое**  
**изображение**  
**структуры «Кеггин-**  
**иона»**

**$\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{127}^{7-}$**   
**(частицы  $\text{Al}_{13}$ )**  
**(составлено по**  
**Bertsch, Parker,**  
**1996)**





**Рис. 1.13. Лабильный трехслойный глинистый минерал с колоннообразными структурами из  $Al_{13}$  в межпакетном пространстве (составлено по Bergaya et al., 2006)**



**Табл. 1.2. Базальные межплоскостные расстояния исходного и интеркалированного Al-оксополикатионами монтмориллонита, прокаленного при разных температурах после старении системы в течение разных промежутков времени (составлено по Shin et al., 2003), нм**

Температура прокаливания, С <sup>0</sup>	Исходный монтмориллонит Т	Интеркалированный монтмориллонит после старения в течение разных промежутков времени		
		1 день	4 дня	7 дней
105	1,42	1,72	1,71	1,71
400	0,94	1,68	1,71	1,83
600	0,94	1,59	1,70	1,70
700	0,95	1,06	1,68	1,74

**Табл. 1.3. Объем порового пространства (общий, микро- и мезопор в мл/г) исходного и интеркалированного Al-оксополикатионами монтмориллонита, прокаленного при разных температурах после старении системы в течение разных промежутков времени, мл/г (составлено по Shin et al., 2003)**

Темп. прокаливания, С <sup>0</sup>	Объем порового пространства	Исходн. монтмори ллонит	Интеркалированный монтмориллонит после старения в течение разных промежутков времени		
			1 день	4 дня	7 дней
105	общий	<b>0,14</b>	<b>0,18</b>	<b>0,19</b>	<b>0,19</b>
	микропор (0,6-1нм)	<b>0,00</b>	<b>0,08</b>	<b>0,09</b>	<b>0,09</b>
	мезопор (3-70 нм)	<b>0,14</b>	<b>0,10</b>	<b>0,10</b>	<b>0,10</b>
400	общий	<b>0,13</b>	<b>0,15</b>	<b>0,18</b>	<b>0,18</b>
	микропор	<b>0,01</b>	<b>0,06</b>	<b>0,08</b>	<b>0,08</b>
	мезопор	<b>0,12</b>	<b>0,09</b>	<b>0,10</b>	<b>0,10</b>
760	общий	<b>0,12</b>	<b>0,11</b>	<b>0,15</b>	<b>0,15</b>
	микропор	<b>0,00</b>	<b>0,02</b>	<b>0,04</b>	<b>0,05</b>
	мезопор	<b>0,12</b>	<b>0,09</b>	<b>0,11</b>	<b>0,10</b>

**Табл. 1.4. Удельная поверхность (общая, микро- и мезопор) исходного и интеркалированного Al-оксополикатионами монтмориллонита, прокаленного при разных температурах после старении системы в течение разных промежутков времени, м<sup>2</sup>/г (составлено по Shin et al., 2003)**

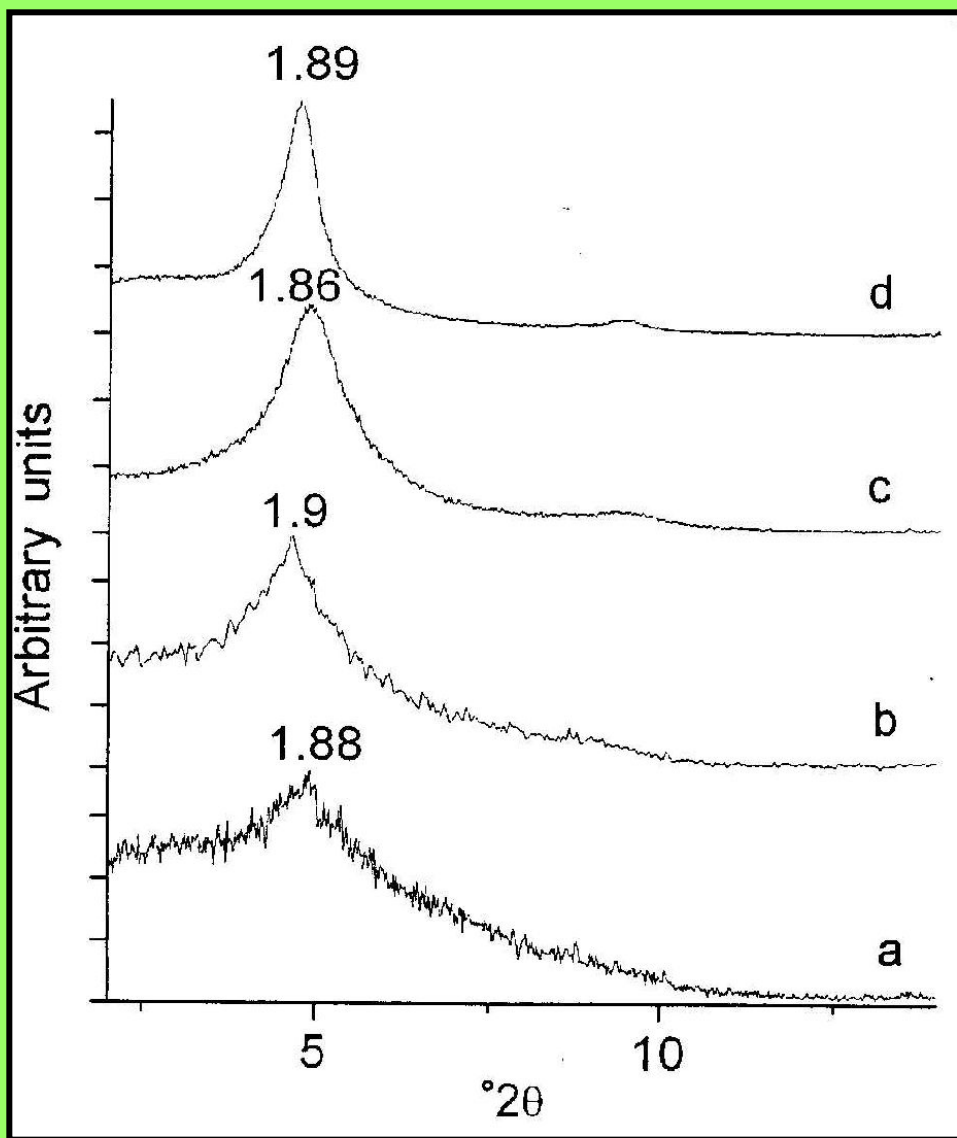
Температура прокаливания, С <sup>0</sup>	Поверхность	Исходный монтмориллонит	Интеркалированный монтмориллонит после старения в течение разных промежутков времени		
			1 день	4 дня	7 дней
105	общая	<b>65,5</b>	<b>268,9</b>	<b>321,6</b>	<b>328,8</b>
	микропор (0,6-1нм)	<b>14,2</b>	<b>199,7</b>	<b>239,4</b>	<b>245,4</b>
	мезопор (3-70 нм)	<b>51,3</b>	<b>69,2</b>	<b>82,2</b>	<b>83,4</b>
400	общая	<b>67,6</b>	<b>223,9</b>	<b>282,9</b>	<b>290,4</b>
	микропор	<b>20,0</b>	<b>163,6</b>	<b>208,7</b>	<b>215,0</b>
	мезопор	<b>47,6</b>	<b>60,3</b>	<b>74,2</b>	<b>75,4</b>
760	общая	<b>33,0</b>	<b>106,5</b>	<b>190,9</b>	<b>210,7</b>
	микропор	<b>4,8</b>	<b>54,4</b>	<b>115,5</b>	<b>133,4</b>
	мезопор	<b>28,2</b>	<b>52,1</b>	<b>75,4</b>	<b>77,3</b>

**Табл. 1.5. Значения базальных межплоскостных расстояний ГМИКС, прокаленных при разных температурах и полученных на основе монтмориллонита, исходно насыщенного разными катионами (составлено по Reis, Ardisson, 2003)**

Катион	Значения $d_{001}$ , нм		
	Воздушно-сухой	Прокален при 400 <sup>0</sup>	Прокален при 550 <sup>0</sup>
Cs	1,93	1,80	1,67
Ca	1,93	1,84	1,67
Ba	1,86	1,77	1,67
Fe	1,93	1,78	1,60
Cu	1,72	1,40	1,36
Ce	1,86	1,75	1,68

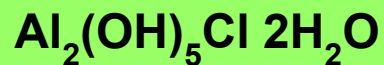
Термическая стабильность и другие характеристики Al-модифицированного монтмориллонитов, зависит также от состава катионов, исходно насыщающих минерал. Как видно из табл. 1.5, монтмориллонит, насыщенный Cs, Ca, Ba, Fe, и Се после прокаливания при 550<sup>0</sup>С имели близкие значения межплоскостного расстояния 1,60-1,68 нм.

Структура, образованная по **Си-монтмориллониту**, оказалась менее термостабильной и имела значение d<sub>001</sub>, равное 1,36 нм (Reis, Ardisson, 2003). Из всех перечисленных катионов только Си может закрепляться в гексагональных пустотах тетраэдрических сеток, что способствует протеканию реакции дегидроксиляции, и, следовательно, сжатию кристаллической решетки.



**Рис. 1.14.**  
**Рентгенограммы**  
**ГМИКС, полученных**  
**из монтмориллонита**  
**и солей Al с разным**  
**составом анионов:**  
**Al-хлорид (a),**  
**Al-сульфат (b),**  
**Al-нитрат (c),**  
**Al-хлоридрол (d)**  
**(составлено по**  
**Aouad et.al., 2006)**

**Хлоргидрол –**

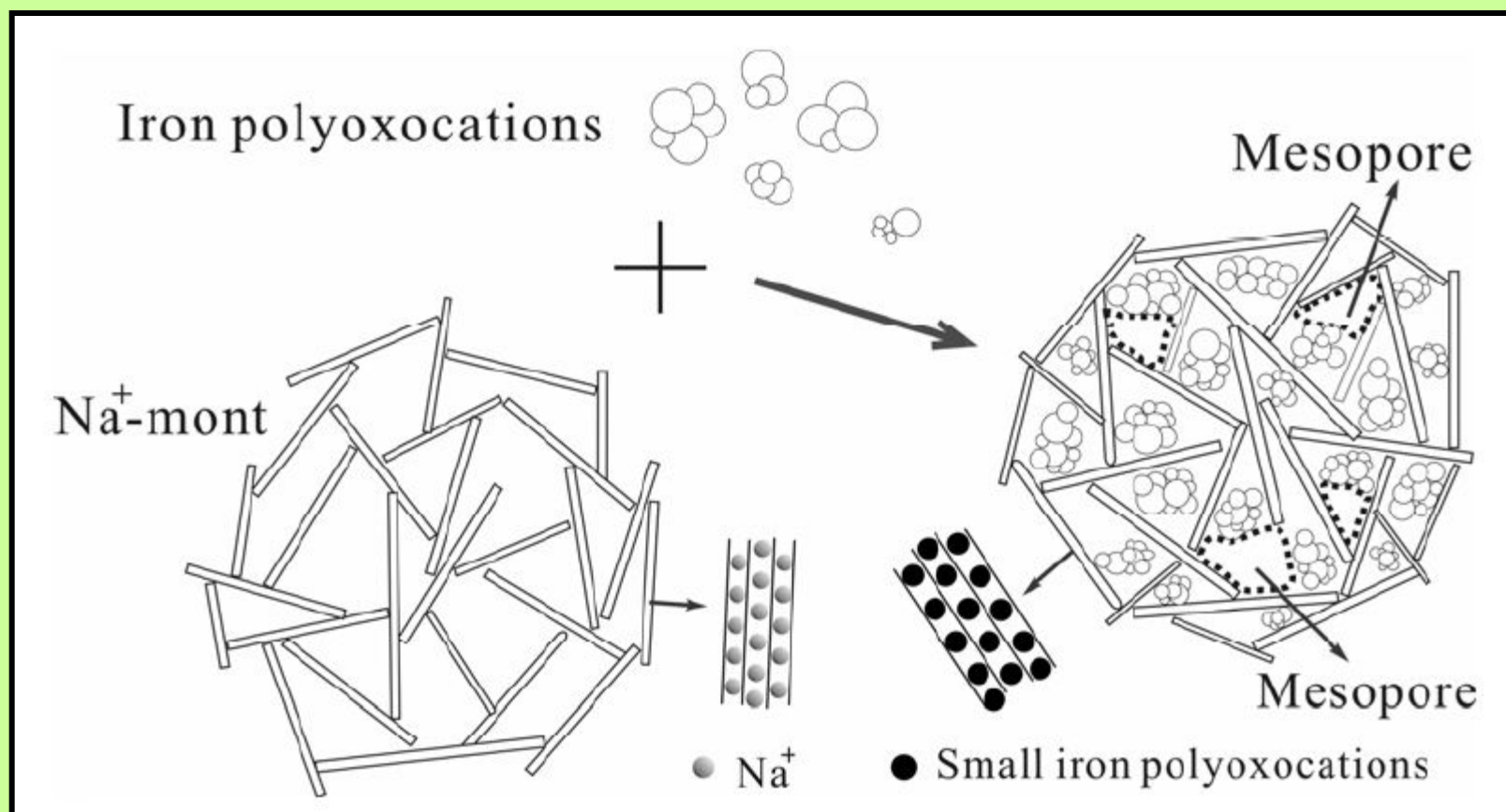


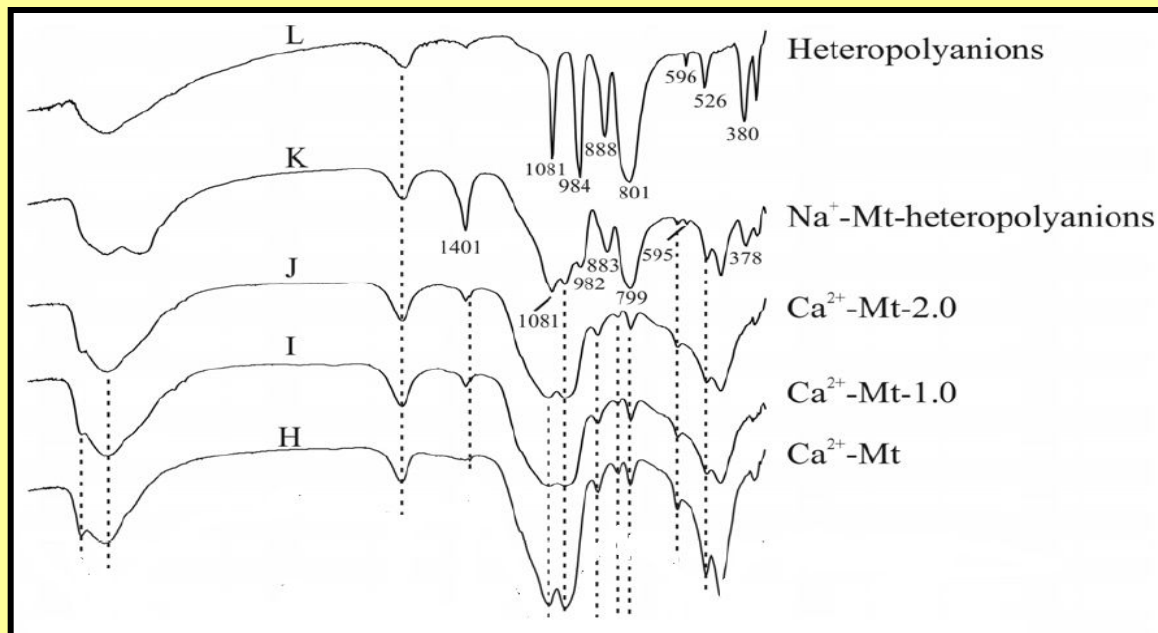


**Табл. 1.6. Удельная поверхность и объем порового пространства ГМИКС, полученного при взаимодействии монтмориллонита с солями Al с разным составом анионов (составлено по Aouad et al, 2006)**

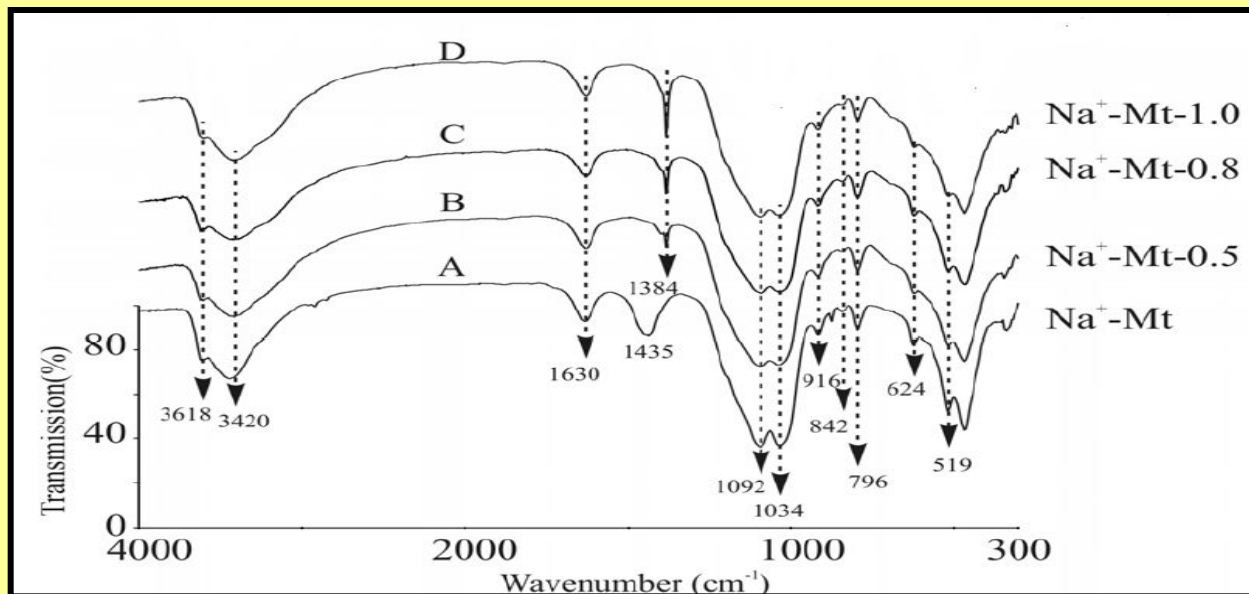
Образец	УП, м <sup>2</sup> /г	Объем порового пространства, см <sup>3</sup> /г		
		общий	микропор	мезопор
Исходный монтмориллонит	29	0,077	0,004	0,073
ГМИКС Al-хлоргидрол	289	0,18	0,11	0,07
ГМИКС Al-нитрат	283	0,173	0,120	0,053
ГМИКС Al-сульфат	153	0,118	0,053	0,065
ГМИКС Al-хлорид	140	0,101	0,047	0,054

**Рис. 1.16. Схематическое изображение структуры исходного Na-монтмориллонита и модифицированной структуры в виде «карточного домика» (составлено по Yuan et.al., 2006)**





**Рис. 1.17.**  
**ИК-спектры**  
**монтмориллонита**  
**в Na и Ca-формах**  
**до (А, В) и после**  
**(С, D, H, I, J, K)**  
**взаимодействия**  
**с продуктами**  
**гидролиза**  
**и полимеризации**  
**Fe с разными**  
**мольными**  
**отношениями OH:Fe**  
**в исходном**  
**растворе**



**В порах закрепляется**  
**некоторое количество**  
**NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (полоса**  
**поглощения 1384 см<sup>-1</sup>)**

Рис. 1.15. Рентгенограммы монтмориллонита в Na и Ca-формах до (A, B) и после (C, D, E, F, G, H, I, J, K) взаимодействия с продуктами гидролиза и полимеризации Fe с разными мольными отношениями OH:Fe в исходном растворе (составлено по Yuan et al., 2006)

