



Наноразмерные объекты и наноматериалы

УДК 541.183:547:211:539.104

DOI: 10.25514/CHS.2022.2.23017

Применение рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для исследования бентонитовой глины из месторождения Алпоид в Республике Азербайджан

М. К. Исмаилова¹✉, И. И. Мустафаев¹

¹Институт Радиационных Проблем, Национальная Академия Наук Азербайджана, Республика Азербайджан, Баку, e-mail: ismayilovamehpara@gmail.com

Поступила в редакцию: 04.08.2022 г.; после доработки: 25.10.2022 г.; принята в печать: 31.10.2022 г.

Аннотация – Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновской флуоресцентной спектроскопии были исследованы элементный состав, химическое и электронное состояния атомов на поверхности бентонитовых глин месторождения Алпоид в Республике Азербайджан. Показано, что состав поверхности наночастиц довольно значительно отличается от состава материала бентонита в объеме. Результаты исследований подтверждают перспективность изучения элементного состава глины предложенными методами.

Ключевые слова: месторождения, бентонитовая глина, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, поверхность, РФЭ-спектры, элементный состав.

Nanoscale objects and nanomaterials

UDC 541.183:547:211:539.104

DOI: 10.25514/CHS.2022.2.23017

Application of X-ray photoelectron spectroscopy for the study of bentonite clay from the Alpoid deposit in the Republic of Azerbaijan

Mehpara K. Ismayilova¹✉, and Islam I. Mustafayev¹

¹Institute of Radiation Problems, National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Republic of Azerbaijan, e-mail: ismayilovamehpara@gmail.com

Received: August 4, 2022; Revised: October 25, 2022; Accepted: October 31, 2022

Abstract – The elemental composition, chemical and electronic states of atoms on the surface of bentonite clays of the Alpoid deposit (Republic of Azerbaijan) were studied by X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray fluorescence spectroscopy. It is shown that the composition of the surface of nanoparticles is quite different from the composition of the bentonite material in the bulk. The research results confirm the prospects of studying the elemental composition of clay by the proposed methods.

Keywords: deposits, bentonite clays, X-ray photoelectron spectroscopy, surface, XPS spectra, elemental composition.

ВВЕДЕНИЕ

Добыча и переработка высококачественных бентонитовых глин в Азербайджане происходит почти 50 лет. Их используют в основном для нужд металлургии, а также добычи и переработки нефти. Такое сырье имеет устойчивый спрос в промышленности. Разведанные мировые запасы бентонитовых глин превышают 5,5 млрд тонн, из которых почти 44% приходится на Китай, около 15% – на США и около 7% – на Турцию. Большинство крупных месторождений содержит щелочноземельные бентониты, однако промышленностью востребованы высококачественные щелочные бентониты, которые встречаются довольно редко и в основном сосредоточены в месторождениях вулканического и гидротермального происхождения. Наиболее крупными запасами таких щелочных бентонитов обладают США, Турция и Азербайджан. При этом в Азербайджане на месторождении Алпоид Газахского района они добываются открытым карьерным методом, что встречается крайне редко, и является значительным конкурентным преимуществом [1]. Для контроля качества глин обычно используются спектроскопические методы [2–6].

Бентонитовые глины являются очень интересным экологически чистым материалом. В их составе содержится не менее, чем 60–70% минералов группы монтмориллонита, обладающие высокой связующей способностью, адсорбционной и каталитической активностью. Высокая сорбционная способность бентонитов используется для приготовления катализаторов крекинга нефти, для очистки нефтяных, растительных и животных масел, сточных вод, а также они активно применяются в сельском хозяйстве для улучшения агрохимических свойств почвы и в качестве аккумуляторов минеральных удобрений. Таким образом, актуальным является применение новых методов исследования бентонитовых глин.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) считается одновременно одним из самых сложных, но и самых востребованных современных методов анализа различных материалов. Так, за последние несколько лет, она прочно вошла в список методов, которые наиболее часто используются для анализа наноматериалов и определения их характеристик [7–9]. Кроме поверхностных факторов важнейшую роль в них играют квантовые эффекты [8].

Информация, которая может быть получена при помощи этого метода, зачастую уникальна. Новые методы позволяют преодолеть недостатки традиционных методов и принципиально улучшить ее характеристики.

РФЭС – количественная спектроскопическая методика, которая позволяет определить элементный состав, эмпирическую формулу, химическое и электронное состояние различных элементов на поверхности практически любого материала.

В настоящий момент рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия является одним из наиболее часто и эффективно используемых методов исследования поверхности твердых тел [10, 11] и может быть полезна для исследования каталитических свойств бентонитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с помощью современного рентгеновского фотоэлектронного спектрометра Thermo Scientific Escalab 250Xi были изучены изменения состава и химического состояния поверхностных атомов бентонита. Для получения спектров поверхность образцов облучали рентгеновским излучением (обычно с энергией до 1,5 кэВ) и измеряли кинетическую энергию и количество эмитированных при этом электронов. Для облучения использовались рентгеновские пушки (с монохроматором или без), а для измерения энергии и количества электронов – электронные энергоанализаторы. Все исследования проводились в условиях сверхвысокого вакуума. Предоставленный для анализа образец представлял собой сыпучий мелкодисперсный порошок светло-серого цвета. Для проведения анализа порошок впрессовывали в специальный проводящий двусторонний медный скотч и закрепляли на держателе. Для получения спектров использовались источник монохроматизированного рентгеновского излучения Al K α (1486.6 эВ) и ионно-электронная компенсационная пушка.

Полученные спектры описывали смешанными функциями Гаусса-Лоренца (так называемые функции Фойта) в специализированном ПО Advantage (ARL PERFORM'X, Thermo Scientific) для расчета концентрации элементов на поверхности. Средняя глубина анализа при использовании данного метода составила около 10 нм, т.е. проводился анализ поверхности наночастиц. Таким образом, получаемая информация всегда относилась к поверхности материала.

В работе [12] определен размер кристаллитов бентонита из Аллоидского месторождения при помощи метода DLS. Образец сырой бентонитовой глины, использованный в этих экспериментах, имеет наноструктурированную композицию с размером частиц в диапазоне $55 \leq d[\text{нм}] \leq 175 \text{ нм}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом РФЭС был получен приведенный ниже обзорный РФЭ-спектр образца нанобентонита (рис. 1).

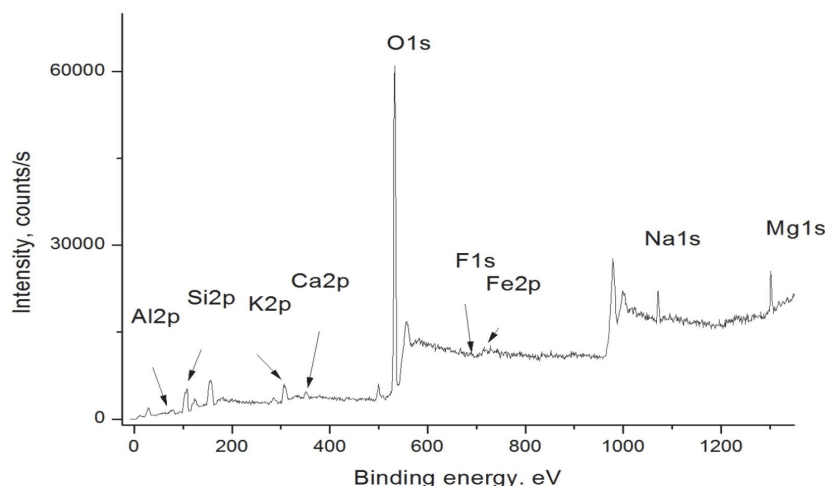


Рис. 1. Обзорный РФЭ-спектр образца нанобентонита.

Fig. 1. Panoramic XPS spectrum of a nanobentonite sample

В нижеприведенной диаграмме (рис. 2) представлены результаты расчета концентраций элементов, входящих в состав образца.

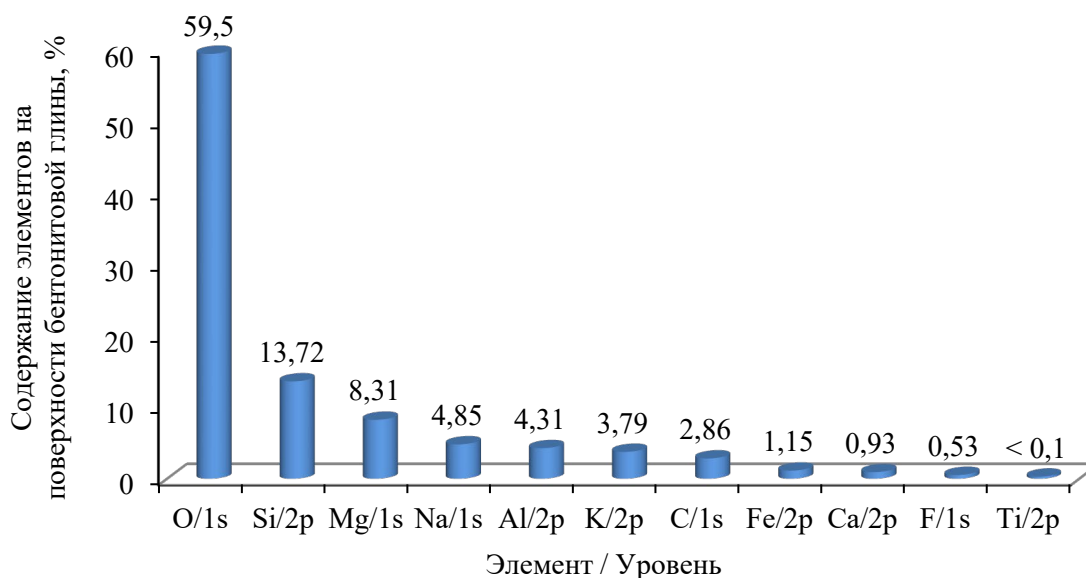


Рис. 2. Количественный состав элементов поверхности нанобентонита.

Fig. 2. Quantitative composition of nanobentonite surface elements.

В результате проведения анализа при помощи метода РФЭС было показано, что образец представляет собой алюмосиликат. Соотношение кремния к алюминию составляет 3,18 (с точки зрения РФЭС спектры напоминают каолин, серпентин и т.д.). При этом на поверхности образца имеется достаточно большое количество магния, натрия, калия, некоторое количество железа и кальция, а также возможны примеси других элементов. Невысокий предел обнаружения (порядка 0,05 ат.%) не позволяет определить наличие рассеянных примесей в составе образца. Глины, в состав которых входят минералы группы монтмориллонита отличаются от других меньшим содержанием кремнезема (51–67%) и большим глинозема (15–38%), т.е. соотношение кремнезема к глинозему составляет 3,4–1,7 [13]. На основе проведенных исследований можно сказать что, в состав наноглины входят минералы группы монтмориллонита.

Для того, чтобы сравнить состав поверхности и объема образца (что может влиять на уникальные свойства нанобентонита), был также использован метод рентгеновской флуоресцентной спектроскопии.

В результате был получен химический состав объемного материала при помощи метода функциональных параметров. На рисунке 3 представлен химический состав исследуемого образца нанобентонита (без учета кислорода).

На рисунке 4 представлено сравнение химического состава поверхности и усредненного состава нанобентонита. Из рис. 4. видно, что состав наночастиц в целом довольно значительно отличается от состава их поверхности, полученного при помощи метода РФЭС.

В частности, содержание элементов на поверхности выше:

- Магния в 6,7 раза,
- Натрия в 4,6 раза,
- Кальция в 4,8 раза,
- Калия в 28 раз по сравнению с усредненным составом материала.

Это может быть связано с поверхностной сегрегацией, наблюдаемой во многих нанодисперсных системах, и может оказывать влияние на свойства наноматериала по сравнению с обычным материалом с частицами микронных размеров.

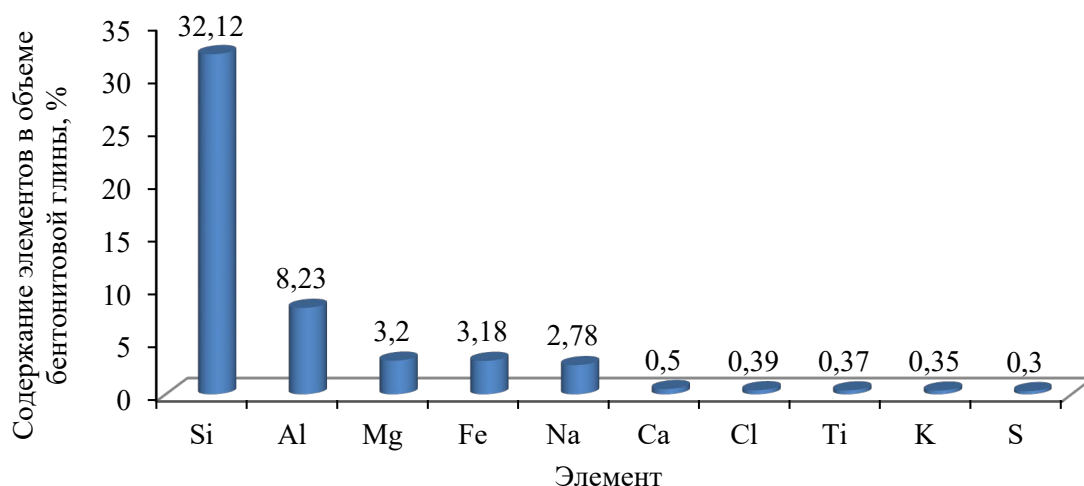


Рис. 3. Результаты определения химического состава материала нанобентонита (объемный анализ). *Примечание:* Содержание Zr, Pb, Sr, Mn, Ba, Zn, Cu, V, Ni, Ga, Rb составило < 0,1% и на рисунке не представлено.

Fig. 3. Results of determination of the chemical composition of the nanobentonite material (volumetric analysis). Note: The content of Zr, Pb, Sr, Mn, Ba, Zn, Cu, V, Ni, Ga, Rb was < 0.1% and is not shown in the figure.

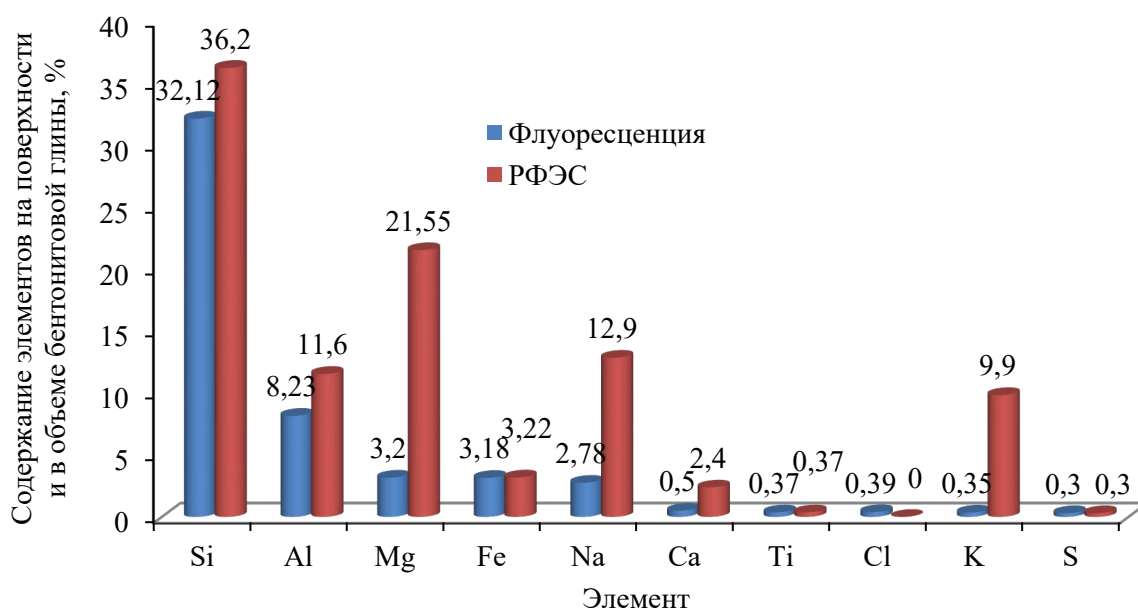


Рис. 4. Сравнение данных анализа состава поверхности и усредненного состава материала

Fig. 4. Comparison of the analysis data of the surface composition and the average composition of the material

ВЫВОДЫ

При использовании метода РФЭС без травления анализ поверхности является неразрушающим, в отличие от других поверхностно-чувствительных методов, таких как вторичная ионная масс-спектрометрия.

Полученные спектры описаны смешанными функциями Гаусса-Лоренца (функциями Фойта) для расчета концентрации элементов на поверхности. В результате был получен химический состав нанобентонита.

Проведено сравнение данных анализа состава поверхности и усредненного состава материала. При помощи РФЭС выявлено что, содержание магния, натрия, кальция и калия на поверхности и в объеме нанобентонита значительно отличается, а так же элементы – S, Cl, Zr, Sr, Mn, Ba, Zn, Cu, V, Ni, Ga и Rb на поверхности не обнаружены.

Результаты исследований показывают перспективность изучения элементного и химического состава нанобентонита методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновской флуоресцентной спектроскопии для идентификации месторождений глин. Бентониты даже одного минералогического типа различаются между собой генетически.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы

1. Содикова Ш.А., Махкамова Д.Н., Усмонова З.Т.(2019). Бентонитовая глина, её физико-химическая характеристика и применение в народном хозяйстве. *Universum: технические науки*, 6(63). <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/7515> (дата обращения: 20.10.2022).
2. Qiao Z., Liu Z., Zhang S. et al. (2020). Purification of montmorillonite and the influence of the purification method on textural properties. *Applied Clay Science*, 187, 105491. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105491>
3. Veiskarami M., Sarvi M., Mokhtari A. (2018). Influence of the purity of montmorillonite on its surface modification with an alkyl-ammonium salt. *Applied clay Science*, 120, 111–120.
4. Alishah L., Valenzuela M. S. (2018), Faroog M. et al. Influence of preparation methods on textural properties of purified bentonite. *Applied clay science*, 162, 155–164. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.06.001>
5. Mustafayev I.I., Ismayilova M.K. (2022). Influence of chemical composition of petroleum on radiocatalytic reaction mechanism. *Proceedings of IV International Scientific Forum “Nuclear science and technologies”*. Almaty.: RGP IYF. P. 186.
6. Mustafayev I.I., Ismayilova M.K., Mammedov S.G. et al. (2022). Relation of gamma-irradiated Na-bentonite clay mineralogy to origin of Gunashli petroleum. *Proceedings of LXXII International Conference “Nucleus - 2022”*. М.: Amirit Saratov. P. 298.
7. Мальцева П.П. (2008). *Нанотехнологии. Наноматериалы, Наносистемная техника*. М.: Техносфера.
8. Штыков С.Н., Русанова Т.Ю. (2008). Наноматериалы и нанотехнологии в химических и биохимических сенсорах: возможности и области применения. *Рос. хим. журн.*, 52(2), 92–112.
9. Третьякова Ю.Д. (2008). *Нанотехнологии. Азбука для всех*. М.: ФИЗМАТЛИТ.

10. Бриггс Д., Сих М.П.(1987). *Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии*. М.: Мир.
11. Мазалов Л.Н. (2003). *Рентгеновские спектры*. Новосибирск.: ИХ СО РАН.
12. Ismayilova M.K. (2020). Influence of energy transfer in the adsorbed state of the clay at the petroleum radiolysis under gamma radiation at room temperature. *Radiation effects and defects in solids*, 175(5–6), 472–48. <https://doi.org/10.1080/10420150.2019.1678622>
13. Эйгенсон А.С. *Переработка сернистых нефтей* (1959). Л.: Гос. НТИ

References:

1. Sodikova Sh.A., Makhkamova D.N., Usmonova Z.T. (2019). Bentonite clay, its physical and chemical characteristics and application in the national economy. *Universum: technicheskiye nauki = Universum: technical science*, 6(63) (in Russ.).
<https://7universum.com/ru/tech/archive/item/7515> (accessed 20.10.2022)
2. Qiao Z., Liu Z., Zhang S. et al. (2020). Purification of montmorillonite and the influence of the purification method on textural properties. *Applied Clay Science*, 187, 105491.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105491>
3. Veiskarami M., Sarvi M., Mokhtari A. (2018). Influence of the purity of montmorillonite on its surface modification with an alkyl-ammonium salt. *Applied clay Science*, 120, 111–120.
4. Alishah L., Valenzuela M. S., Faroog M. et al. (2018). Influence of preparation methods on textural properties of purified bentonite. *Applied clay science*, 162, 155–164.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.06.001>
5. Mustafayev I.I., Ismayilova M.K. (2022). Influence of chemical composition of petroleum on radiocatalytic reaction mechanism. *Proceedings of IV International Scientific Forum “Nuclear science and technologies”*. Almaty: RGP IYF. P. 186.
6. Mustafayev I.I., Ismayilova M.K., Mammedov S.G. et al. (2022). Relation of gamma-irradiated Na-bentonite clay mineralogy to origin of Gunashli petroleum. *Proceedings of LXXII International Conference “Nucleus- 2022”*. М.: Amirit Saratov. P. 298.
7. Maltseva P.P. (2008). *Nanotechnologies. Nanomaterials, Nanosystem technology*. М.: Technosphere (in Russ.).
8. Shtykov S.N., Rusanova T.Yu. (2008). Nanomaterials and nanotechnologies in chemical and Biochemical sensors: possibilities and applications. *Rossiiski Khimicheskii Zhurnal* , 52(2), 92–112 (in Russ.).
9. Tretyakova Yu.D. (2008) .*Nanotechnologies. ABC for everyone*. М.:FIZMATLIT (in Russ.).
10. Briggs D., Seeh M.P. (1987). *Surface analysis by Auger and X-ray methods photoelectron spectroscopy*. М.: Mir (in Russ.).
11. Mazalov L.N. (2003). *X-ray spectra*. Novosibirsk: INCH SO RAN(in Russ.).
12. Ismayilova M.K. (2020). Influence of energy transfer in the adsorbed state of the clay at the petroleum radiolysis under gamma radiation at room temperature. *Radiation effects and defects in solids*, 175(5–6), 472–48. <https://doi.org/10.1080/10420150.2019.1678622>
13. Eigenson A.S. *Processing of sulphurous oils* (1959). L.: Gos.NTI (in Russ.).