

На правах рукописи

Шинкарев Алексей Александрович

**СТРУКТУРНАЯ И ФАЗОВАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ
ОРГАНО-СМЕКТИТОВ В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ**

Специальность 25.00.05 – Минералогия, кристаллография

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Москва – 2011

Работа выполнена в Центральном научно-исследовательском институте геологии нерудных полезных ископаемых (ФГУП «ЦНИИГеолнеруд»)

Научный руководитель: доктор геолого-минералогических наук , профессор
Лыгина Талия Зинуровна

Официальные оппоненты: доктор геолого-минералогических наук
Викентьев Илья Владимирович

Кандидат геолого-минералогических наук
Кривоконева Галина Кирилловна

Ведущая организация: Казанский (приволжский) государственный университет, геологический факультет

Защита состоится 24 июня 2011 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 216.005.01 в Федеральном государственном унитарном предприятии «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М.Федоровского» (ФГУП «ВИМС») по адресу: 119017, г. Москва, Старомонетный пер., д.31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГУП «ВИМС»

Автореферат разослан « ____ » мая 2011 года

Ученый секретарь
диссертационного совета

Луговская И.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Среди широкого круга специалистов, изучающих осадочные толщи, существует единая точка зрения, что глинистые минералы, в первую очередь смектиты и продукты их модификации, будут признаны как материалы 21-ого столетия (Bergaya, Lagaly, 2006). В индустриальном плане это связано с широкими перспективами применения наноразмерных композиционных материалов – органоглин и полимерных нанокомпозитов. В экологическом аспекте это обусловлено тем, что в настоящее время поиск сорбентов, наиболее эффективных для экологизации производственной деятельности в части защиты окружающей среды от загрязнения предполагает использование природных объектов.

В пределах Центральной России имеются месторождения лишь вторичных бентонитов, отложенных в солоноватоводных или пресноводных бассейнах за счет продуктов деградации вторичных слюд при активном участии биокосных – имеющих биологическую природу явлений. Элементарной биокосной системой (по В.И.Вернадскому), в которой живое вещество и «косная» неорганическая материя проникают друг в друга, является субаэральная почва (Леонов, 2004). Структурные особенности глинистых минералов конкретной залежи могут быть результатом биокосных взаимодействий не только в процессе накопления осадков, но и на стадии выветривания на палеоводосборах (Фролов, 1993). Начиная с девона образование, разрушение, снос и переотложение материала почв или их погребение являются постоянным звеном осадочного процесса, и большая часть твердого речного стока представлена материалом почвенных профилей на той или иной стадии их развития (Nichols, 2009).

Глинистая компонента осадочных горных пород характеризуется низкой степенью кристаллического совершенства, чрезвычайно широким разнообразием элементного состава и структурных особенностей, как индивидуализированных минералов, так и смешанослойных фаз. Раскрытие именно этих особенностей крайне необходимо при решении широкого круга прикладных задач. Диагностика смектитовой компоненты в глинистых породах основана на интерпретации данных рентгеновской дифракции базальных отражений до и после соответствующих обработок. Для смешанослойных глинистых образований используются программы подбора теоретических моделей, для которых теоретически рассчитанные дифракционные спектры приводятся в соответствие с зарегистрированными экспериментально (Sakharov et al., 1999). При этом обычно не учитывают возможность изменения дифракционных картин в малоугловой области спектра за счет связывания органических веществ на поверхности глинистых частиц и в лабильных межслоевых промежутках. Поэтому возможность структурных преобразований глинистых минералов с лабильной кристаллической решеткой в ходе необратимой фиксации органических компонентов остается недостаточно изученной. Однако при оценке пригодности глинистых пород для получения нанокомпозиционных материалов и геосорбентов к минеральному сырью могут быть предъявлены очень жесткие требования. Следовательно, при разработке соответствующих методик и технологий

необходимо будет учитывать возможное присутствие в них природных органо-сметитовых наноразмерных структур по типу композитов.

Цель работы – установление взаимосвязи между реальной структурой глинистых минералов с лабильной кристаллической решеткой и связыванием органического вещества при биогенной трансформации осадочных отложений.

Для достижения цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Провести лабораторные эксперименты по взаимодействию глинистых пород с разлагающимися растительными остатками моделирующими отрицательную трансформацию образованных по смектиту диоктаэдрических слюд и фаз смектит-иллит.

2. Определить структурную трансформацию смектитовой компоненты при связывании органического вещества тонкодисперсными минеральными фазами в полевом эксперименте, моделирующем образование почвы на делювиальной материнской породе с высоким содержанием смешанослойных иллит-смектитовых фаз.

3. Оценить вклад неупорядоченных смешанослойных образований иллит-смектитового состава и наличия сингенетического органического вещества в спектры рентгеновской дифракции базальных отражений в малоугловой области при связывании четвертичных алкиламмониевых солей (ЧАС) смектитовыми фазами бентонитовых глин осадочного происхождения.

Научная новизна.

1. Показано формирование органо-смектитовых композиций с неупорядоченной по кристаллографической оси c' структурой при взаимодействии глинистых минералов с лабильной структурой с разлагающимися растительными остатками (биокосные процессы) в модельном эксперименте за достаточно короткие временные сроки (3 года).

2. Показано формирование органо-смектитовых структур в природных объектах (почвах) сформировавшихся на материнских породах с высоким содержанием смектитовой компоненты в составе иллит-смектитовых фаз.

3. Закономерные изменения спектров рентгеновской базальной дифракции в малоугловой области, обусловлены наличием неупорядоченных по кристаллографической оси c' органо-смектитовых структур.

4. Определен вклад смешанослойных иллит-смектитовых образований на спектры рентгеновской базальной дифракции в малоугловой области при насыщении бентонитовых глин катионами четвертичных алкиламмониевых солей.

Практическая значимость.

Методические подходы апробированы при изучении месторождений глинистых пород Приволжского Федерального округа с целью оценки возможности их использования в качестве геосорбентов (ОАО «Волгагеология» г. Нижний Новгород).

Методические приемы по выявлению особенностей глинистых минералов с лабильной кристаллической структурой были использованы при выборе оптимальных режимов механохимической активации бентонитов месторождений Республики Татарстан ТГРУ ОАО «Татнефть».

Методические рекомендации «Диагностика органо-сметитовых наноструктур в почвах и осадочных отложениях» (Шинкарев А.А. (младший) с соавт., 2010) использованы при чтении лекций и проведении практических занятий для студентов естественно-научных специальностей Казанского (Приволжского) федерального университета (К(П)ФУ).

Личный вклад. Автор принимал непосредственное участие в постановке модельного эксперимента по трансформации глинистых минералов с разлагающимися растительными остатками и исследовании образцов полевого эксперимента с разновозрастными почвами. Автором проводилась предварительная подготовка образцов до и после экспериментов, выделение глинистых фракций и приготовление препаратов для аналитических исследований. Автором проведен рентгенографический анализ образцов модельного и полевого экспериментов и образцов бентонитовых глин с последующей их интерпретацией. Результаты, полученные комплексом аналитических методов (элементный, термический, ТГ-ИК-Фурье спектроскопия, адсорбционно-люминесцентный анализ (АЛА), гранулометрия), интерпретировались автором в сотрудничестве с коллегами К(П)ФУ и ФГУП «ЦНИИгеолнеруд».

Апробация работы. Результаты исследований, изложенные в диссертации, были представлены и докладывались: в 2005 г. – на всероссийской конференции «Экспериментальная информация в почвоведении: теория и пути стандартизации» (г. Москва), в 2006 г. – на международной научной конференции «Глины и глинистые минералы» (г. Пущино-на-Оке), в 2007 г. – на 4 всероссийской научной конференции «Гуминовые вещества в биосфере» (г. Москва), в 2009 г. – на всероссийской научной конференции «Окружающая среда и устойчивое развитие регионов: новые методы и технологии исследований» (г. Казань), на международной конференции «Глины, глинистые минералы и слоистые материалы – CMLM2009» (г. Звенигород), на 5 национальной кристаллохимической конференции (г. Казань), в 2010 г. – на международном совещании «Научные основы и современные процессы комплексной переработки труднообогатимого минерального сырья «Плаксинские чтения-2010» (г. Казань), в 2011 г. – на шестом российском семинаре по технологической минералогии «Методы оценки технологических свойств минералов и их поведение в технологических процессах» (г. Петрозаводск).

Публикации. Основные положения диссертации отражены в 10 научных работах, в том числе 5 – в журналах, рекомендованных ВАК РФ.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 142 стр., содержит 5 табл., 40 илл. и список использованной литературы из 206 наименований.

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.г-м.н. Т.З. Лыгиной за чуткое руководство, помощь в написании диссертационной работы и поддержку, к.г-м.н Г.А. Кринари - своему первому университетскому учителю в области рентгенографии глинистых минералов, к.г-м.н. В.В. Власову, к.г-м.н. С.А. Волковой и к.г-м.н. Н.И. Наумкиной за последующее совершенствование практических навыков, к.б.н. К.Г. Гиниятуллину за научное руководство при университетском обучении. Отдельная благодарность д.б.н. А.А. Шинкареву, чья научная деятельность является для автора примером и побудила выбрать глинистые

минералы во всем их разнообразии как объект научных интересов. Автор выражает благодарность всем коллегам аналитико-технологического центра за постоянную поддержку и помощь в проведении аналитических работ и особенно - к.т.н. А.М. Губайдуллиной и к.г.-м.н. Ф.А. Трофимовой.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Рассмотрены современные представления о вкладе биокосных взаимодействий в трансформационные изменения глинистых минералов. Процессы преобразования минеральных фаз в корах выветривания и почвах принципиально различаются. В корах выветривания практически не содержатся метастабильные смешанослойные фазы, а из всех механизмов кристаллогенезиса полностью преобладает прямой синтез из раствора. В почвах процессы формирования глино-металло-органического комплекса обеспечивают кинетическую стабилизацию метастабильных продуктов трансформации первичных минералов и минерализующихся ОВ. Наиболее устойчивым к биокосному разложению структурным фрагментом становится диоктаэдрический силикатный слой типа 2:1. Рассмотрены два случая органо-минеральных взаимодействий в межслоевых промежутках слоистых алюмосиликатов с лабильной структурой. Первый случай – интеркалирование смектитов относительно простыми органическими молекулами, приводящее к формированию регулярных тактоидов, с межслоевыми расстояниями, превышающими толщину исходного 2:1 слоя. Второй случай – глино-полимерный нанокомпозит, полученный, *in situ* полимеризацией, когда она происходит непосредственно в межслоевом пространстве и постепенно развиваясь, изменяет дисперсионное состояние смектита от интеркалированного до эксфолиированного (деламинарование с исчезновением регулярных тактоидов глинистых частиц). В последнем разделе рассмотрена связь инертного пула ОВ почв, устойчивого к окислительной деструкции, с межслоевым пространством глинистых минералов с лабильной кристаллической решеткой.

Обосновывается выбор объекта для постановки эксперимента, моделирующего взаимодействие глинистой породы (лингуловой глины) с разлагающимися растительными остатками, когда порода должна обладать составом глинистых 2:1 минералов, максимально способных к отрицательной трансформации. Для лингуловых глин, залегающих в основании полифациальной толщи казанского яруса верхней перми ($P_2 kz_1^1$), (гваделупской эпохи современной международной шкалы), характерно высокое содержание вторичных слюд, предрасположенных к обратной трансформации в смектит, что послужило главным критерием выбора объекта исследований. Смектит, являющийся главным из сносимых с Урала глинистых минералов, в условиях переходных фациальных обстановок трансформировался как непосредственно, так и через серию неупорядочено смешанослойных фаз смектит-иллит либо во «вторичный» иллит.

Поскольку за время всего мезозоя и кайнозоя на территории Татарстана не существовало масштабных кор выветривания, а вклад гляциального материала был не очень велик, большинство четвертичных отложений, залегающих в основании почвенных профилей, формировало свой минеральный состав в

результате переотложения преимущественно верхнепермских пород. Поэтому выбранный объект можно рассматривать в качестве типичного примера почвообразующей (материнской) породы для достаточно большой территории, независимо от того, в какое время она сформировалась.

Модельный эксперимент был заложен в начале 2002 года по схеме, приведенной на рис. 1. Растительным материалом служили злаково-бобовые смеси. Модельные эксперименты могут быть проведены в строго контролируемых условиях. Однако на их основе можно охарактеризовать процессы формирования органо-минерального (органо-сметитового) комплекса только на начальных стадиях. Необходимы эксперименты по изучению трансформации глинистых минералов при биокосных взаимодействиях, со времени начала которых прошли бы сотни лет. Ими могут быть глинистые минералы почвенных профилей различного возраста, например, почвы земляного археологического памятника – военно-инженерного сооружения (Больше-Кляринского городища), которое дошло до настоящего времени в виде остатков оборонительных валов и рвов. Приемы, которые использовались при сооружении внешнего вала (по мере углубления рвов), сводились к укладке почвы и затем почвообразующей(материнской) породы на поверхность ненарушенной почвы в последовательности, обратной естественному залеганию. За время, прошедшее с момента сооружения городища, на поверхности валов сформировались «молодые» почвы (новообразованные). Таким образом, периферические валы городища могут рассматриваться как масштабный полевой «эксперимент» по биогенной трансформации глинистых минералов, заложенный булгарами.

Выбор в качестве объектов бентонитов различного генетического происхождения – вулканогенно-осадочного морского (Тихменевский участок, Сахалинская область), вулканогенно-осадочного озерного (месторождение Десятый Хутор, Республика Хакассия) и осадочного (Березовское и Верхне-Нурлатское месторождения, Республика Татарстан) был обусловлен оценкой вклада неупорядоченных смешанослойных иллит-сметитовых фаз в изменение картин базальной дифракции при модификации глин гомогенными четвертичными алкиламмониевыми солями, в отличие от высоко гетерогенного природного ОВ. Во всех образцах модельного опыта и образцах из профилей разновозрастных почв выделение илистой фракции проводили однотипно (Кринари с соавт., 2007). Обработка 1 моль/л CH_3COOH и многократная отмывка дистиллированной водой. Затем многократная обработка H_2O_2 (30%) при комнатной температуре в течение 7-10 дней. Отмывку осуществляли при помощи центрифугирования (4000 g). Затем методом отмучивания выделяли фракцию $<0,0025$ мм. Ориентированные препараты готовились осаждением частиц при помощи центрифугирования. Рентгенографические исследования проводились на дифрактометрах ДРОН-3М (Буревестник) и D8 ADVANCE (Bruker Axs). Обработка полученных на дифрактометрах спектров проводилась в программах XRAYTOOL 7.0 и DIFFRAC PLUS Evaluation. Содержание сметитовых компонентов во всех глинистых фракциях определялось методом АЛА. Исследование термического поведения проводилось на синхронном

термоанализаторе STA-409 PC Luxx (Netzsch) в атмосфере воздуха. Исследование термического поведения и качественных характеристик, выделяющихся при нагреве продуктов, проводилось на синхронном термоанализаторе STA 409 PC Luxx (Netzsch), совмещенном с внешней газовой ячейкой Фурье-ИК спектрометра Tensor 27 (Bruker). ИК-спектры выделяющихся продуктов обрабатывались программным пакетом OPUS/3D. Масс-спектры электронной ионизации получены на хромато-масс-спектрометре TRACE MS (Thermo Quest/Finnigan). Определение гранулометрического состава (ГС) физической глины проводили методом лазерной дифракции, на микроанализаторе Analisette 22 (Frich). Содержание валового органического углерода определялось на CHNS/O анализаторе PE 2400 Series II (Perkin Elmer).

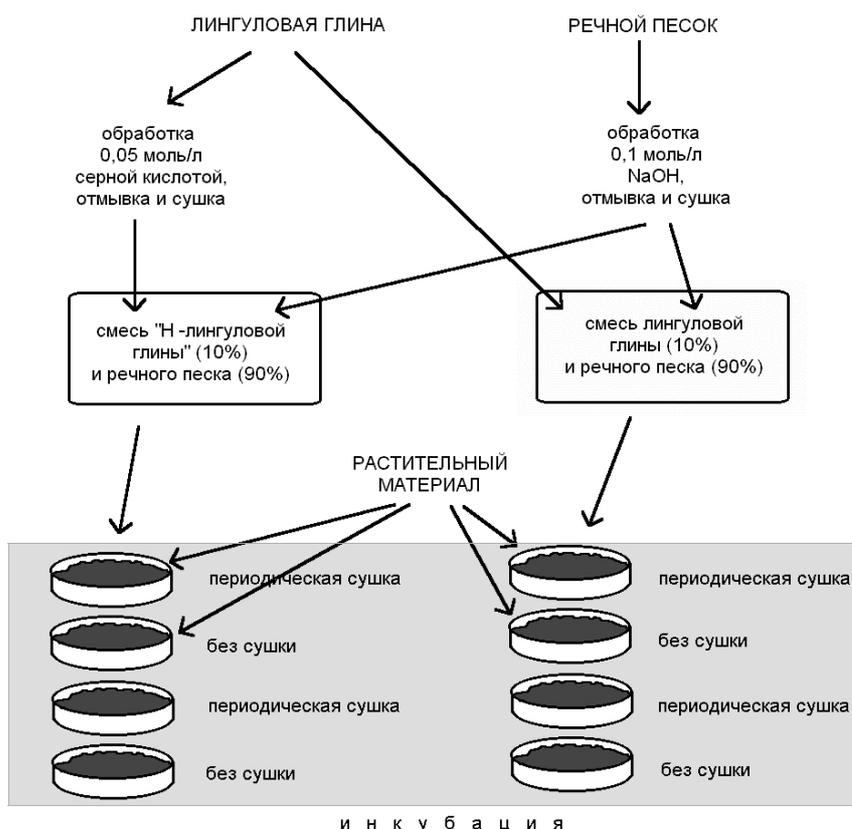


Рис. 1. Общая схема модельного эксперимента по исследованию трансформации глинистых минералов при инкубации их с растительными остатками

ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ИХ ОБОСНОВАНИЕ

1. Взаимодействие глинистых минералов с лабильной кристаллической решеткой и природного ОВ приводит к связыванию органических компонентов и формированию органо-сметитовых композиций с неупорядоченной по кристаллографической оси c' структурой.

Элементный анализ фракции ила декальцированной лингуловой глины показал, что часть ОВ сохраняется после обработки 30% H_2O_2 и в исходном образце, и после инкубации с разлагающимися растительными остатками (табл.1). Но после 3-х лет инкубации происходит увеличение более чем в 2 раза содержания устойчивого к окислительной деструкции органического углерода

($C_{орг}$). Кривые термогравиметрии (ТГ), термогравиметрии по производной (ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) илистой фракции исходного и модифицированных образцов лингуловой глины приведены на рис. 2. Различия на термических кривых и кривых потери массы определяются только потерей ОВ, что подтверждается результатами прямой масс-спектрометрии.

Таблица 1

Потери массы в интервале температур от 0°C до 700°C и содержание устойчивого к окислению 30% H_2O_2

Вариант опыта	$C_{орг}$, %	Общая потеря массы при нагревании в атмосфере воздуха, %			
		до 150°C	200-400°C	400-600°C	до 700°C
Исходная порода (не взаимодействовавшая с ОВ)	1,0	4,2	2,2	3,8	11,6
Взаимодействие с ОВ при постоянной влажности	2,2	4,4	3,7	4,5	14,2
Взаимодействие с ОВ при периодической сушке	2,6	4,2	4,7	5,3	16,0

Для характеристики летучих компонентов во всем интервале температур, в котором потери массы могли быть связаны с удалением ОВ, была проведена ТГ-Фурье-ИК спектроскопия выделяющихся при термическом анализе продуктов (рис. 3). 3D-изображения ТГ-Фурье-ИК спектроскопии приведены на рис. 3 и показывают уширение максимумов для инкубированной глины, по сравнению с исходной лингуловой глиной, что означает рост гетерогенности и сложности состава ОВ. Экстракция ИК-спектров, соответствующих температурам 250, 500 и 900 °C, с помощью программы OPUS приведена на рис. 4. Наличие в средней ИК-области большого количества полос говорит о сложном составе смеси. Вид спектров, соответствующих различным температурам, в этой области почти идентичен, за исключением некоторых вариаций, что означает сходство брутто-состава летучих продуктов пиролиза при разных температурах. Полосы поглощения в области $3000-2820\text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям CH , CH_2 и CH_3 -групп, в области $3000-3500\text{ см}^{-1}$ – OH и $N-H$ групп, $1330-1380\text{ см}^{-1}$ – $C-N$. Сопоставление спектров исходного и инкубированного образцов показывает увеличение количества полос поглощения, что свидетельствует о возрастании количества ОВ и усложнении его состава и структуры.

Изменения реальной структуры глинистой составляющей после 3-х лет инкубации с разлагающимися растительными остатками отчетливо проявлены на дифракционных спектрах ориентированных препаратов фракции ила (рис. 5). Значительно уменьшилась интенсивность и выросла ширина первого базального рефлекса от смектит-вермикулит-иллитовых фаз. Произошло его смещение в сторону меньших межплоскостных расстояний, слабее выраженное для образца, проходившего периодическое высушивание (рис. 5А). После насыщения этиленгликолем максимум этого образца смещается к 16.6 \AA , т.е. сильнее, чем для исходного – 16.2 \AA , и становится еще шире. Для образца,

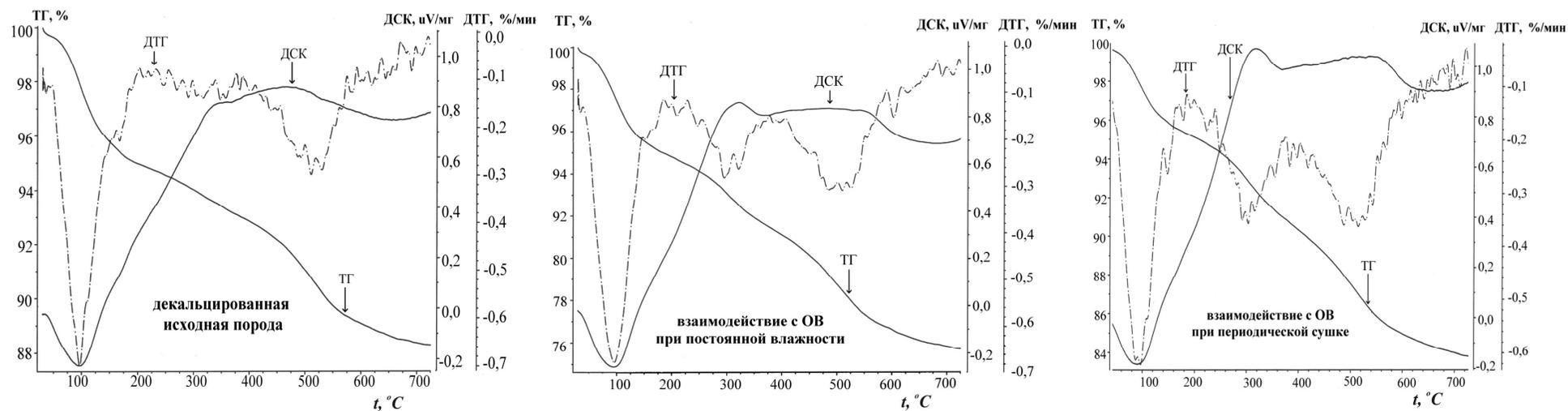


Рис. 2. Кривые термического анализа (ТГ, ДТГ и ДСК) илистой фракции образцов, полученных в экспериментах с декальцированной лингуловой глиной.

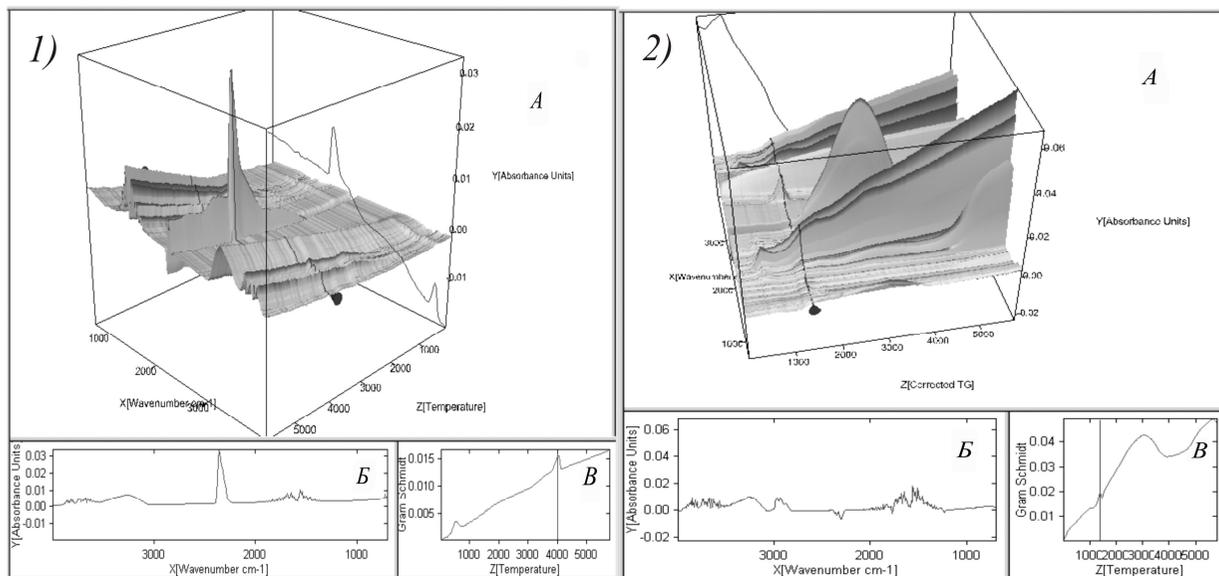


Рис. 3. Синхронизация данных между термическим анализом и ИКС: 1 – декальцированная лингуловая глина, 2 – образец инкубированный при постоянной влажности; А – 3D-изображение ИК-спектров, полученных при анализе выделившихся газов при нагревании до 900 °С; В - выделенный ИК спектр газов; В - кривая Грамм Шмидт. Анализ в атмосфере аргона.

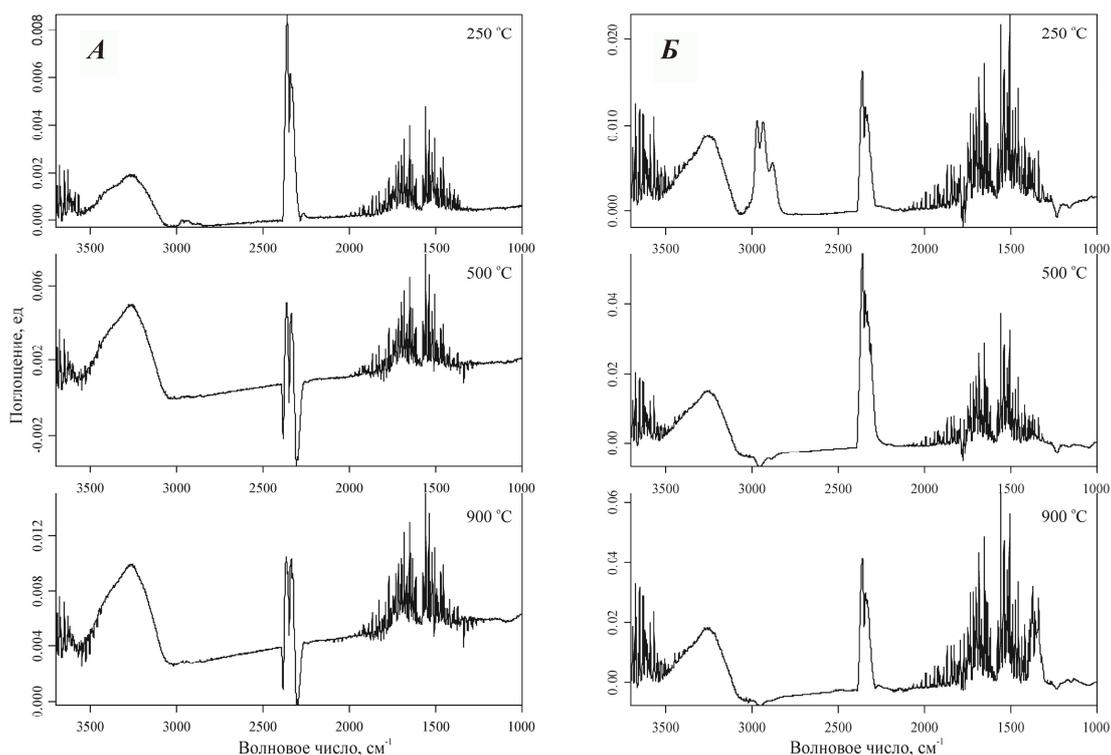


Рис. 4. Выделенные ИК спектры поглощения продуктов термического разложения фракции <2,5 мкм исходного образца декальцированной лингуловой глины (А) и образца, инкубированного при постоянной влажности (Б).

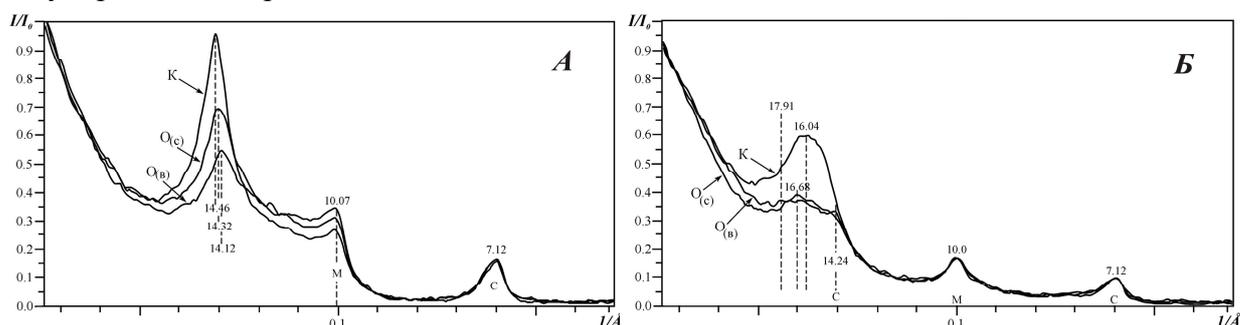


Рис. 5. Фрагменты дифракционных спектров препаратов воздушно-сухих (А) и насыщенных этиленгликолем (Б) образцов в модельном эксперименте с лингуловой глиной: К – исходный декальцированный образец (контроль); О(в) – после инкубации при постоянной влажности; О(с) – после инкубации при периодическом высушивании.

инкубированного при постоянной влажности, он превращается в пологое плато, ограниченное величиной межплоскостных расстояний в интервале значений от 14.5 Å (не разбухающий в этиленгликоле «вермикулитовый» пакет) до ~18 Å, превосходящего толщину пакета смектита с этиленгликолем 16.8 Å и проявляется слабый пик 14.26 Å – 001 хлорита (рис. 5Б). На остальных участках спектры всех образцов совпадают практически полностью. Следовательно, в ходе эксперимента имело место общее увеличение гетерогенности системы из 2:1 слоёв и межслоевых промежутков с различной толщиной и способностью набухать в этиленгликоле, причем степень гетерогенности выше при условиях постоянной влажности. С использованием методики (Кринари с соавт., 2005) была проведена приближенная оценка концентрации для двух условно

выделенных фаз: «сметитовой» – с высоким содержанием разбухающих в этиленгликоле пакетов и «слюдяной» – с преобладанием не разбухающих в этиленгликоле пакетов. На рис. 6 приводится сравнение концентрации смектитов по данным рентгеновской дифракции и условной концентрации смектитовой компоненты, полученной по методу АЛА.

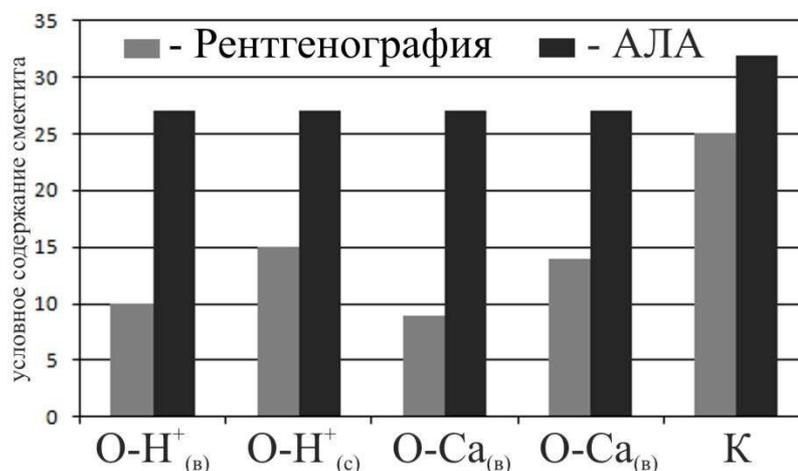


Рис. 6. Условное содержание смектитовой компоненты определенное разными методами. O-N⁺_(B)-декальцированная лингуловая глина после инкубации при постоянной влажности, O-N⁺_(C)-при периодическом высушивании. O-Ca_(B)-недекальцированная лингуловая глина после инкубации при постоянной влажности, O-Ca_(C)-при периодическом высушивании, K-исходная лингуловая глина.

Результаты показывают, что концентрация смектитовой компоненты не изменилась за время проведения модельного эксперимента и изменения в структуре глинистых минералов с лабильной кристаллической решеткой, регистрируемые рентгеновской дифракцией обусловлены необратимым связыванием ОВ как на поверхности глинистых минералов, так и в межслоевых промежутках.

2. Формирование органо-сметитовых композиций с неупорядоченной по кристаллографической оси c' структурой при биокосных взаимодействиях глинистых минералов с лабильной кристаллической решеткой и природного органического вещества является обычным механизмом их трансформации в природных объектах.

Результаты элементного анализа препаратов илистой фракции показали, что содержание ОВ, устойчивого к обработке 30% H₂O₂, увеличивается от основания к верхней части профилей, всегда обнаруживая сильную корреляционную связь с содержанием ОВ в исходных образцах (C_{орг} на рис. 10). Эта закономерность одинакова для всех почв. Содержание устойчивого C_{орг} в илистой фракции верхней части профилей варьировало в интервале 0.97-1.27%, превышая содержание устойчивого к окислительной деструкции C_{орг} в материнской породе в 3-4 раза. Результаты термического анализа всех исследованных образцов фракции ила показывают однотипное поведение кривых ТГ и ДТГ (рис. 7). На кривых ДСК, помимо эндоэффектов, связанных с потерей гигроскопической воды при 100 °С и гидроксильных групп при 500 °С, присутствуют экзоэффекты в области

300 и 500 °С, обусловленные наличием жестко связанного ОВ с тонкодисперсными минералами, что сопровождается соответствующими потерями массы на кривых ТГ и ДТГ. Полученное в результате совмещенного ТГ-Фурье-ИК эксперимента 3D-изображение для фракции <2,5 мкм образца из слоя 4-10 см целинного чернозема приведено на рис. 8.

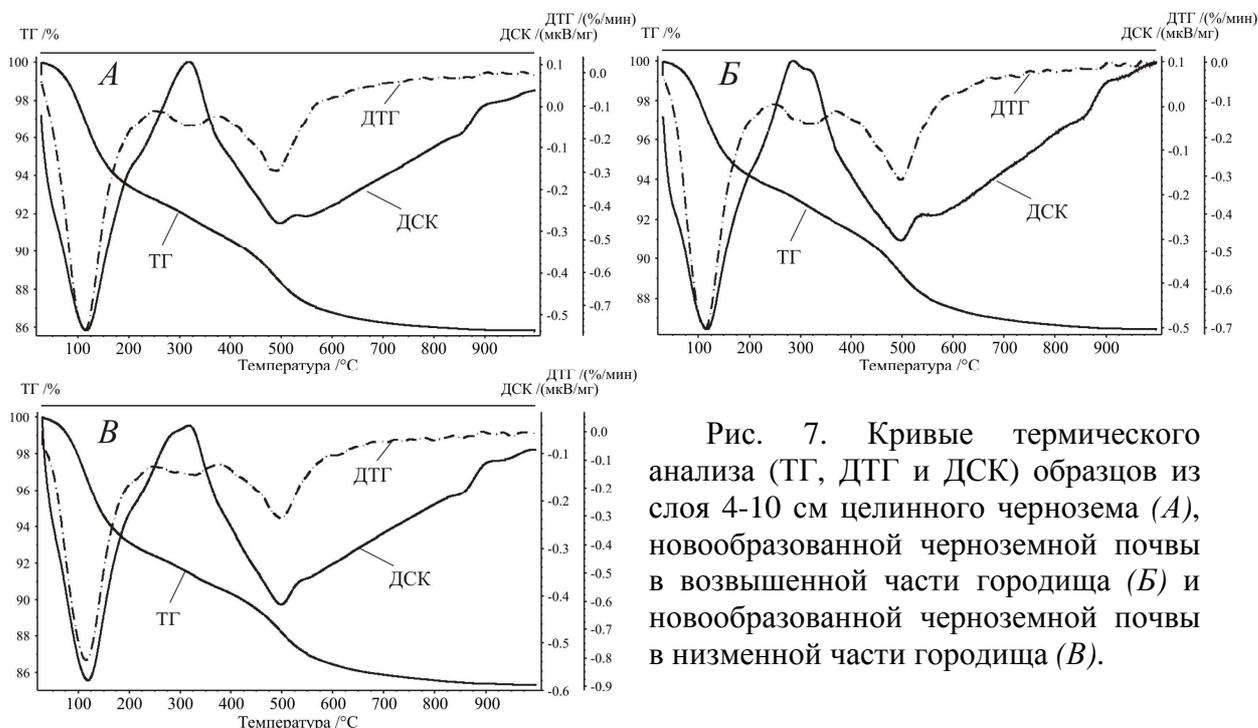


Рис. 7. Кривые термического анализа (ТГ, ДТГ и ДСК) образцов из слоя 4-10 см целинного чернозема (А), новообразованной черноземной почвы в возвышенной части городища (Б) и новообразованной черноземной почвы в низменной части городища (В).

По Грамм-Шмидт линиям выделяется область с максимумом при 115 °С и широкая область, начиная от 500 °С, с максимумом при 916 °С. Общий вид 3D-изображения так же, как и в экспериментах с лингуловой глиной, свидетельствует о гетерогенности и сложности состава ОВ.

Интерпретация ИК-спектров с помощью программы OPUS (рис. 9) наглядно показывает, что в процессе нагревания из глинистой фракции почвы после обработки 30% H_2O_2 удаляются не только обычные продукты дегидратации и структурной трансформации тонкодисперсных минералов. Судя по наличию большого количества дополнительных полос в средней ИК-области, мы имеем дело с очень сложной смесью летучих продуктов пиролиза ОВ и результаты ИК-спектроскопии не позволяют однозначно идентифицировать каждый из компонентов по соответствующим библиотекам ИК спектров. Можно только обозначить наличие в смеси молекул, содержащих определенные связи, функциональные группы и структурные фрагменты.

Так, полосы поглощения выше 3100 см^{-1} свидетельствуют о присутствии связей =C-H, O-H, N-H, полосы в области $1700\text{-}1748 \text{ см}^{-1}$ являются характеристическими групповыми частотами карбонильных групп. Набор полос $3500\text{-}3300$, $1650\text{-}1500$, 1360 см^{-1} является специфическим для поглощения в ИК-спектрах аминов, связанных валентными и деформационными колебаниями N-H и C-N-связей. Полосы 3587 , 3629 , 3647 , 3675 см^{-1} характерны для полос поглощения свободной не ассоциированной ОН-группы спиртов и фенолов. Для глинистой фракции из верхнего слоя

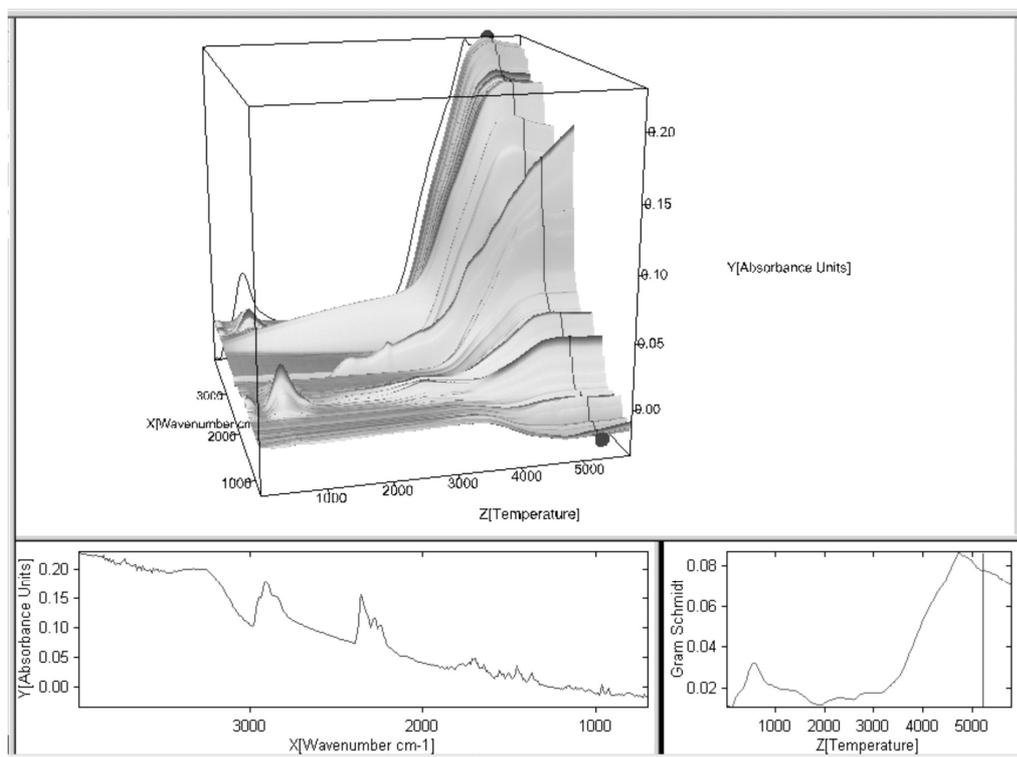


Рис. 8. Синхронизация данных между термическим анализом и ИКС для глинистой фракции целинного чернозема из слоя 4-10 см. Обозначения см. рис. 3. Анализ в атмосфере аргона.

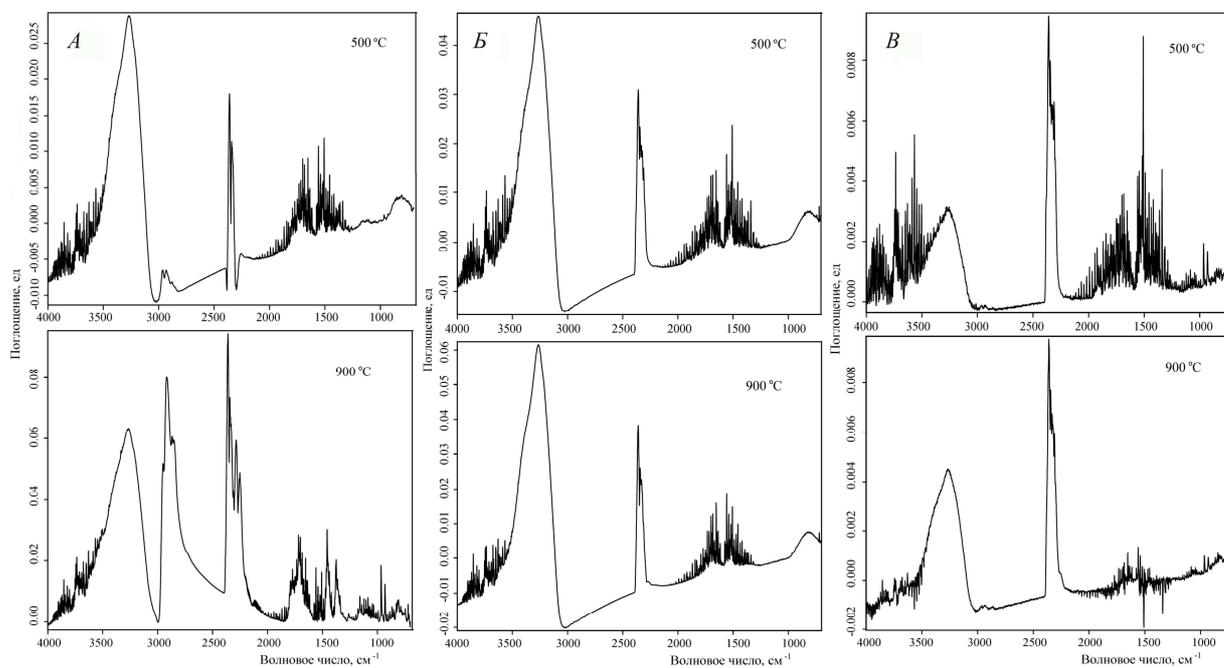


Рис. 9. ИК-спектры поглощения продуктов термического разложения образцов из слоя 4-10 см гор. А1 целинного чернозема (А), новообразованной черноземной почвы в возвышенной части городища (Б) и новообразованной черноземной почвы в низменной части городища (В).

гумусового профиля целинного чернозема (рис. 9А) Фурье-ИК спектры указывают на появление интенсивных полос в области 3000-2820 см⁻¹, соответствующих валентным колебаниям СН, СН₂ и СН₃-групп, которые наблюдались у модельных образцов только в относительно низкотемпературной области (около 250 °С). В большей части образцов проявляется набор полос в области 1300-625 см⁻¹, известной как область «отпечатков пальцев», куда попадают полосы поглощения, отвечающие колебаниям групп С-С, С-О, С-N, а также деформационные колебания.

Изменение дифракционных картин от ориентированных препаратов в малоугловой области (рис. 10) может быть связано как с диспергацией глин, так и взаимодействием с ОВ. Результаты анализа гранулометрического состава фракции частиц стоксовым диаметром <10 мкм методом лазерной дифракции (рис. 11), показывают полную однотипность распределения частиц по размерам в профиле почв. Величина коэффициента вариации только в одном случае превышает 5%, что указывает на очень слабую изменчивость в содержании размерных фракций с глубиной. Поэтому изменение дифракционных картин от ориентированных препаратов в профилях разновозрастных черноземных почв обсуждаются и интерпретируются в аспекте возможной связи между жестким связыванием ОВ и характером рентгеновских спектров от ориентированных препаратов в малоугловой области. Минеральный состав глинистой компоненты фракции ила материнской породы разновозрастных черноземных почв типичен для четвертичных суглинков (рис. 10). Аллотигенный (обломочный) хлорит и диоктаэдрические слюды присутствовали в материнской породе, небольшая примесь каолинита, очевидно, образовалась за счёт разложения полевых шпатов. Интенсивная дифракция в интервале 14–10 Å, исчезающая при насыщении этиленгликолем интерпретируется наличием неупорядочено смешанослойных фаз иллит-сметтит-(диоктаэдрический вермикулит) с широким диапазоном изменений концентрации компонент, включая составляющую с большим содержанием сметтитовых пакетов, дающую с этиленгликолем максимум 16,9 Å. Все существенные изменения в картинах базальной дифракции связаны с малоугловой областью спектров. Для препаратов проявляется закономерное изменение по профилю соотношения между интенсивностями первых базальных рефлексов сметтита и (или) смешанослойных иллит-сметтитовых фаз с высоким содержанием сметтитовой компоненты. От почвообразующей породы к верхнему слою гумусового горизонта происходит отчетливое уменьшение в интенсивности базальной дифракции сметтитов. Для препаратов насыщенных этиленгликолем изменения в верхней части гумусового профиля четко проявлялись в высоком малоугловом фоне, слабом разрешении рефлекса сметтит-этиленгликоль и его небольшом смещении в сторону больших межплоскостных расстояний (рис. 10А). Та же закономерность, даже существенно более выраженная в верхней части гумусового профиля, наблюдается и в новообразованных черноземных почвах (рис. 10 Б, В). Между частичным разрушением и сопряженным с ним снижением степени структурного совершенства оставшейся сметтитовой фазы в результате выветривания, аградационным образованием иллита по сметтиту и

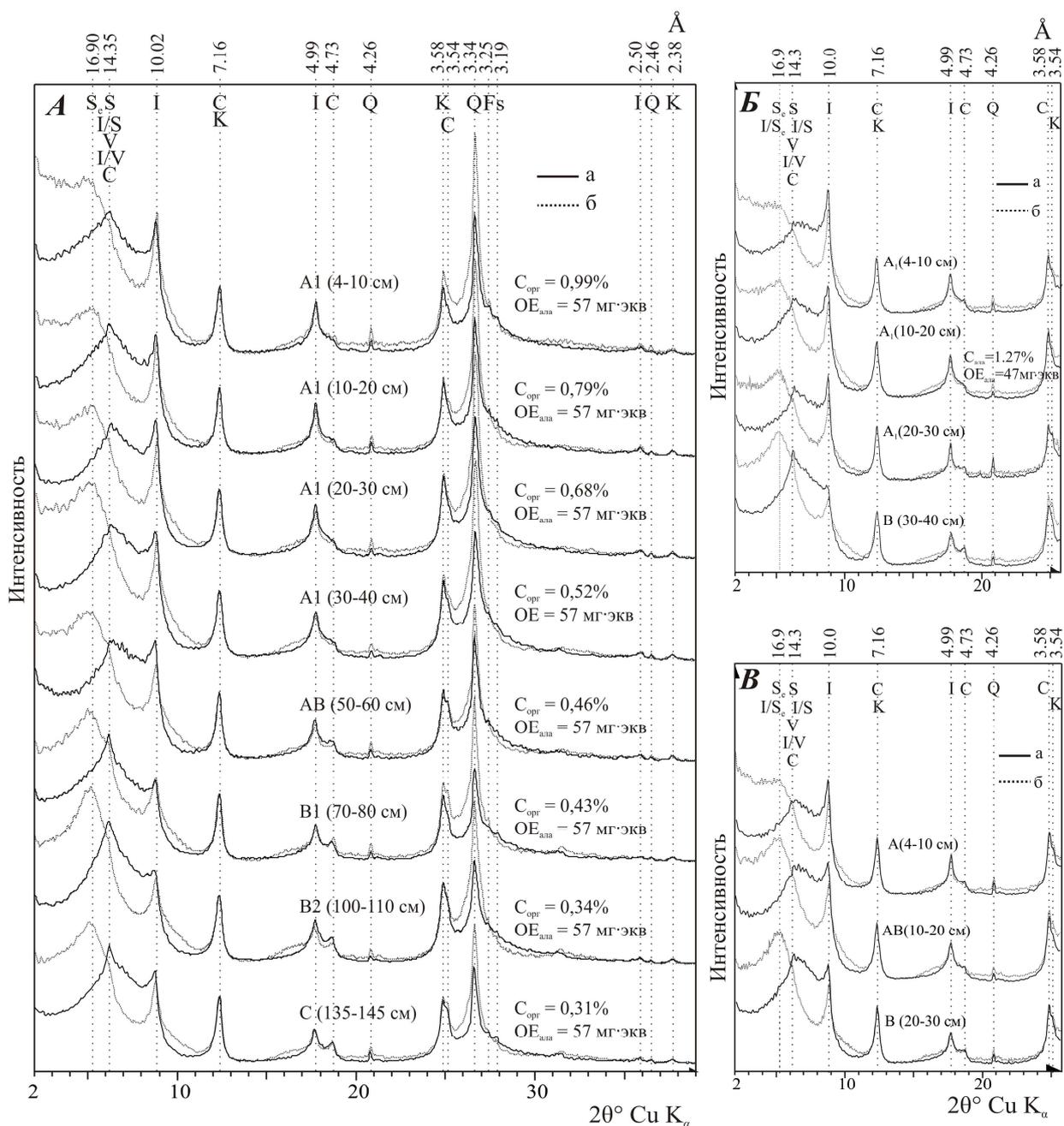


Рис. 10. Дифракционные спектры базальных отражений фракции <2,5 мкм воздушно-сухих (а) и насыщенных этиленгликолем (б) профильных образцов целинного выщелоченного чернозема (А) и профильных образцов новообразованной черноземной почвы в возвышенной части городища (Б) и возвышенной части городища (В). Обозначения минералов: I - слюда (иллит), С – хлорит, V - вермикулит, I/S, I/V – неупорядочено смешанослойные иллит-сметтит и иллит-вермикулит, Q – кварц, К – каолинит, Fs – полевые шпаты. Спектры нормированы по рефлексу 002 хлорита.

нарушением постоянства базальных межплоскостных расстояний и (или) плоскопараллельности слоев органическими компонентами связанными на поверхности глинистых частиц и в межслоевых промежутках в форме устойчивой к обработке 30% H_2O_2 , существуют большие физические различия, но все они могут приводить к одному результату – уменьшению интенсивности базальной дифракции смектитов. Для характеристики реальных физических причин, приводящих к обеднению дифракционных картин в малоугловой

области было проведено определение условного содержания смектита методом АЛА, которое не обнаружило различий по профилю ($OE_{ала}$ на рис. 10А). Для глинистых фракций новообразованных почв величина OE также находилась в пределах 67-62 мг-экв. Таким образом, ни физическое дробление частиц слоистых силикатов, ни трансформация смектит к иллиту определенно не могут быть ответственны за обнаруженные профильные закономерности изменения картин дифракции от ориентированных препаратов фракции 2,5 мкм в малоугловой области.

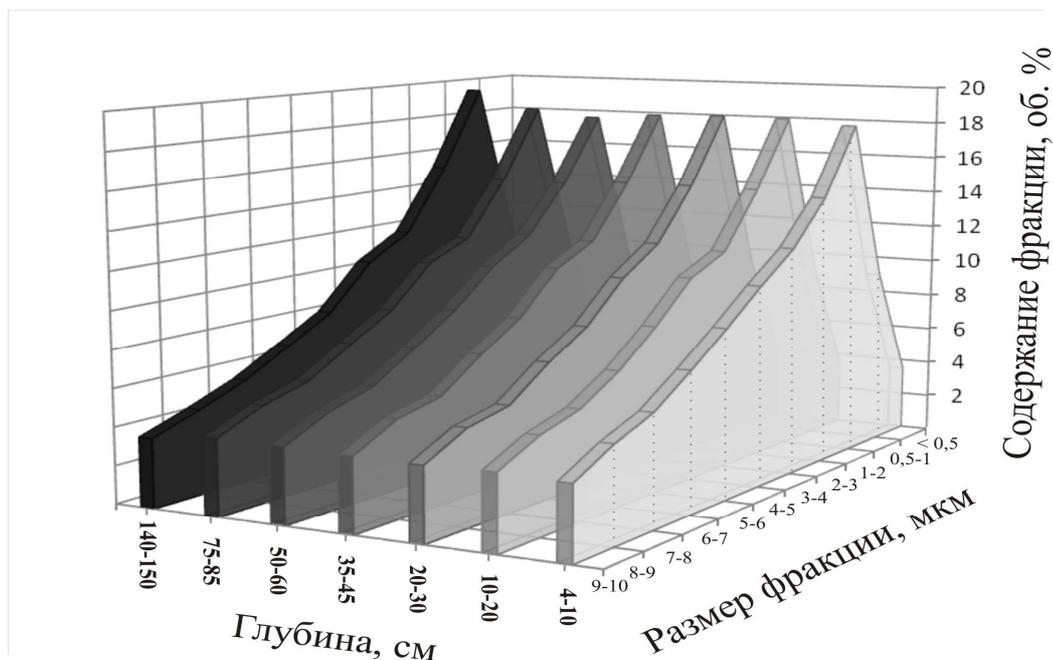


Рис. 11. Распределение частиц по размерам во фракции <10 мкм в профиле целинного чернозема.

Наиболее реальной физической причиной обеднения дифракционных картин может быть все то же нарушение постоянства базальных межплоскостных расстояний и (или) плоскопараллельности слоев при формировании органо-минеральных композиций, для которых ОВ связывается не только поверхностью глинистых частиц, но и в лабильном межслоевом пространстве в формах, устойчивых к обработке H_2O_2 .

3. Наличие в бентонитах осадочного происхождения неупорядоченных смешанослойных образований из 2:1 алюмосиликатных слоев и сингенетического органического вещества существенно отражается на спектрах рентгеновской дифракции в малоугловой области при связывании четвертичных алкиламмониевых солей.

Акцентирование внимания на гетерогенности природного ОВ при интерпретации спектров рентгеновской дифракции в малоугловой области приводит к тому, что за кадром остается возможный вклад неупорядоченных смешанослойных образований из 2:1 слоев. Хорошо известно, что модифицирование высокосортных монтмориллонитовых глин вулканогенно-осадочного происхождения органическими катионами, приводит к

появлению на рентгенограммах воздушно-сухих препаратов дифракции от межплоскостных расстояний, равных суммарной толщине 2:1 слоя и органических молекул в межслоевом промежутке. Оценить вклад неупорядочено смешанослойных фаз иллит-сметит в изменение картин базальной дифракции можно при исследовании вторичных бентонитов, модифицированных гомогенными препаратами ЧАС. К ЧАС относят комплексные соединения, в которых три углеводородных радикала связаны с атомом азота ковалентными связями, а четвертый – связью донорно-акцепторного типа, а анионами являются Cl, Br и др. Проникновение ЧАС в лабильные межслоевые промежутки априори не должно сопровождаться последующими реакциями полимеризации или поликонденсации, как в случае с природными ОВ.

Дисперсность щелочноземельных бентонитов ниже, чем щелочных (менее высокие адсорбционные и катионообменные свойства). Переведение щелочноземельных бентонитов в высокодисперсные натриевые глины, обычно проводят в слабощелочных дисперсионных средах. Наиболее типична обработка содой по реакции: Ca^{2+} -глина + 2Na^+ + CO_3^{2-} → Na^+ -глина + $\downarrow\text{CaCO}_3$. Образование Na^+ -формы приводит к тому, что кристаллиты Ca^{2+} -формы деламинируют (расслаиваются) на отдельные силикатные пластинки или их дуплеты и триплеты, повышая в целом их активную базальную поверхность. Деламинация в присутствии натрийсодержащих реагентов существенно ускоряется при использовании механоактивационных методов диспергирования.

Существенное влияние присутствия неупорядочено смешанослойных фаз в исходном глинистом сырье на характер рентгеновских спектров четко проявляется уже на стадии механохимической активации (рис. 12). Отчетливо видно, что деламинация Na-монтмориллонитовой глины вулканогенно-осадочного (морского) происхождения при отсутствии либо очень низком содержании иллитовых слоев неупорядоченно переслаивающихся со смектитовыми (Тихменевское месторождение, Сахалинская область), приводит к возрастанию интенсивности первого базального рефлекса, симметричности и уменьшению полуширины, т.е. обеспечивается более регулярная укладка смектитовых слоев во вторичные агрегаты. Для Ca-монтмориллонитовой глины осадочного (морского) происхождения (Верхне-Нурлатское месторождение, Республика Татарстан), при содержании иллитовых слоев в составе неупорядоченных смешанослойных фаз около 20%, механохимическая активация приводит к существенному снижению базальной дифракции, увеличению полуширины рефлекса и асимметрии. Наличие неупорядоченных смешанослойных фаз приводит к тому, что устойчивые к механохимическому диспергированию слюдяные пакеты препятствуют гомогенной укладке деламинированных смектитовых слоев вторичных агрегатов.

Аналогично лингуловым глинам в лабораторном эксперименте, и делювиальным глинам в полевом эксперименте с разновозрастными почвами при насыщении осадочных бентонитов вторичного происхождения катионами ЧАС происходит уширение и ослабление первого базального

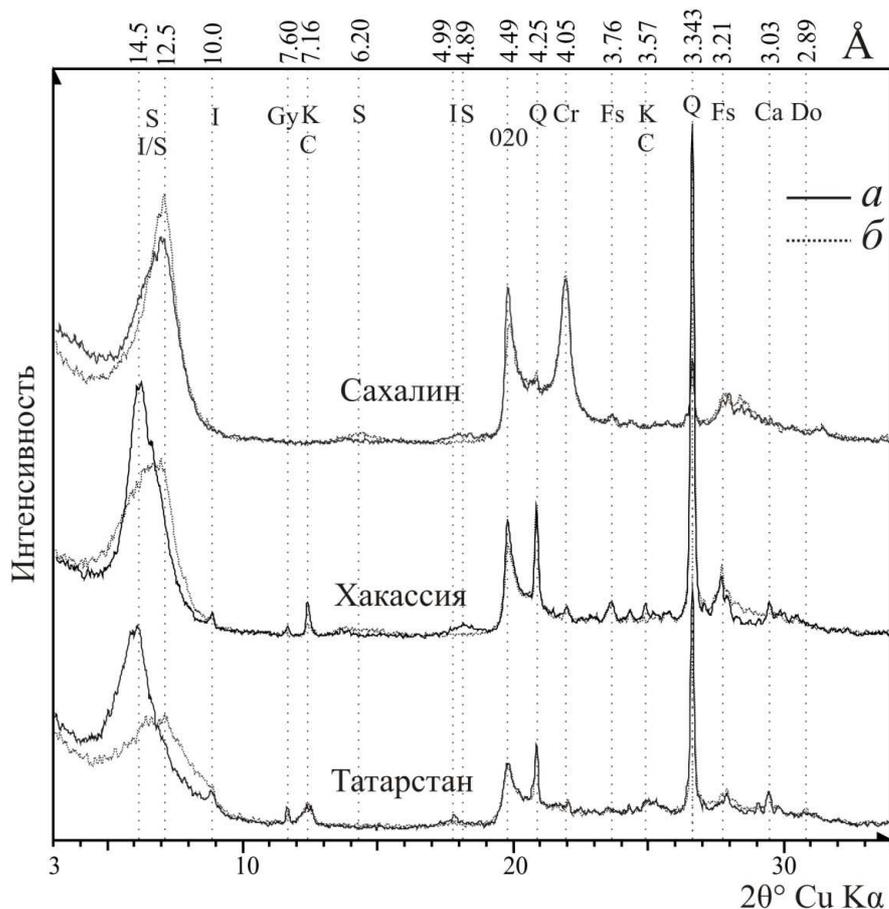


Рис. 12. Дифракционные спектры бентонитовых глин до (а) и после (б) механохимической активации. Обозначения: I – слюда (иллит), С – хлорит, I/S – неупорядочено смешанослойные иллит-сметтит, Q – кварц, К – каолинит, Gy – гипс, Са – кальцит, Do – доломит, Fs – полевые шпаты, Cr – кристобалит.

рефлекса. В этой ситуации эталоном сравнения для оценки вклада смешанослойности в изменение картин дифракции в малоугловой области, в пределе, может быть коммерческий органобентонит Chloisite 10A, получаемый модифицированием натриевой формы Вайомингского монтмориллонита (Chloisite Na⁺) алкилбензилдиметиламмоний хлоридом. Сравнение рентгеновских спектров бентонитовой глины Верхне-Нурлатского месторождения и Вайомингской бентонитовой глины модифицированных как в первом, так и во втором случае алкилбензилдиметиламмоний хлоридом при соотношении глина:катион близком к обменной емкости (рис. 13 А и Б) четко показывает различия в степени упорядоченности органических катионов в структуре. В Вайомингской бентонитовой глине органические катионы формируют максимально упорядоченную структуру с 19 Å межплоскостными расстояниями.

Экспериментальные доказательства связи между смешанослойностью исходного бентонитового сырья и препятствиями регулярной укладки 2:1 силикатных слоев и сеток, из связанных с ними определенным образом

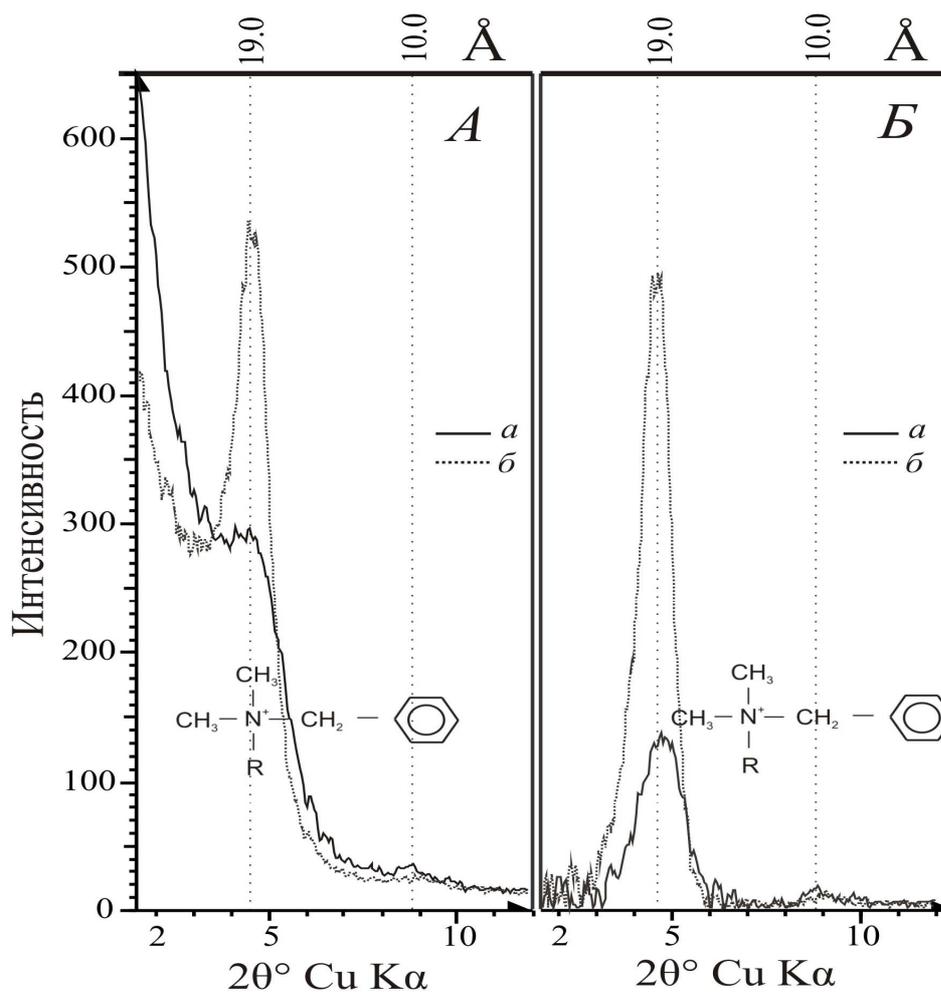


Рис. 13. Сопоставление базальных отражений органобентонита Верхне-Нурлатское (а) и Chloisite10A (б) до (А) и после вычитания фона (Б).

молекул ЧАС достаточно, очевидны. Однако при жесткой формулировке условий задачи, изменения картин в малоугловой области могут быть приписаны только наличию смешанослойных иллит-сметитовых структур лишь при отсутствии в лабильных межслоевых промежутках исходных образцов природного ОВ. Простым тестом может быть стандартная процедура удаления ОВ 30% H_2O_2 . Сравнение базальных отражений на рентгеновских спектрах (рис. 14 1А,1Б) четко показывает, что предварительная обработка 30% H_2O_2 бентонитов осадочного происхождения (Березовское и Верхне-Нурлатское месторождения) приводит к усилению первого базального отражения, симметричности и уменьшению полуширины, при сохранении формы базальных отражений принадлежащих другим глинистым минералам (слюда, хлорит, каолинит). Анализ кривых ТГ, ДТГ и ДСК исходного и обработанного 30% H_2O_2 образцов бентонитовой глины Березовского месторождения (рис. 14 2А, 2Б) показывает, что окислительная обработка привела к существенным различиям в термическом поведении в температурном интервале 300-500 °С. В этой области на кривой ДСК исходного образца проявляются три экзотермических эффекта, которым соответствуют и потери массы на кривой

ДТГ. Для образца, подвергнутого исчерпывающей обработке 30% H_2O_2 , в температурном интервале 300-500 °С эти эффекты выражены слабо.

Если исходить из того, что такая обработка удаляет органические компоненты с поверхностей глинистых минералов, не затрагивая межслоевого пространства, то изменение конфигурации рентгеновских спектров органобентонитов в малоугловой области, полученных при насыщении осадочных бентонитов ЧАС, представляет собой не только результат особенностей геометрического расположения цепей органического модификатора в межслоевом пространстве, но и результат сложного наложения влияния смешанослойности исходных осадочных глинистых пород и высокой вероятности присутствия в их межслоевом пространстве природных органических компонентов.

ВЫВОДЫ

1. В модельных экспериментах исследована структурная трансформация смектитовой компоненты глинистой породы с высоким содержанием диоктаэдрических неупорядочено смешанослойных фаз («лингуловой глины») при ее взаимодействии с разлагающимися растительными остатками. Показано, что трансформационные изменения глинистых минералов с лабильной кристаллической решеткой происходят достаточно быстро и отражаются в их реальной структуре, приводя к обеднению рентгеновских спектров базальной дифракции в малоугловой области.

2. Комплексом современных методов показано, что изменение реальной структуры глинистых агрегатов обусловлено связыванием органического вещества сложной природы в устойчивую к окислительной деструкции форму и формированием органо-смектитовых наноконпозиций с неупорядоченной по кристаллографической оси c' структурой, в которых органические компоненты локализованы и на поверхности глинистых частиц, и в лабильных межслоевых промежутках.

3. Исследована структурная трансформация смектитовой компоненты в глинистой фракции разновозрастных черноземных почв археологического комплекса, сформировавшихся на делювиальной почвообразующей породе с высоким содержанием смешанослойных иллит-смектитовых фаз. Показано, что изменения реальной структуры глинистых минералов с лабильной кристаллической решеткой полностью закономерны. Рентгеновские спектры в малоугловой области обедняются от почвообразующей породы к верхней части профилей.

4. Показано, что диффузная форма базальных отражений и обеднение дифракционных картин в малоугловой области для смектитовых фаз верхней части почвенных профилей не связаны с очень малым размером частиц и не могут быть отнесены ни к селективному разрушению, ни к аградации разбухающих минералов.

5. На фоне закономерного убывания с глубиной содержания в тонкой фракции (ил) устойчивого к окислительной деструкции органического углерода, условная величина содержания смектитов, определенная независимыми

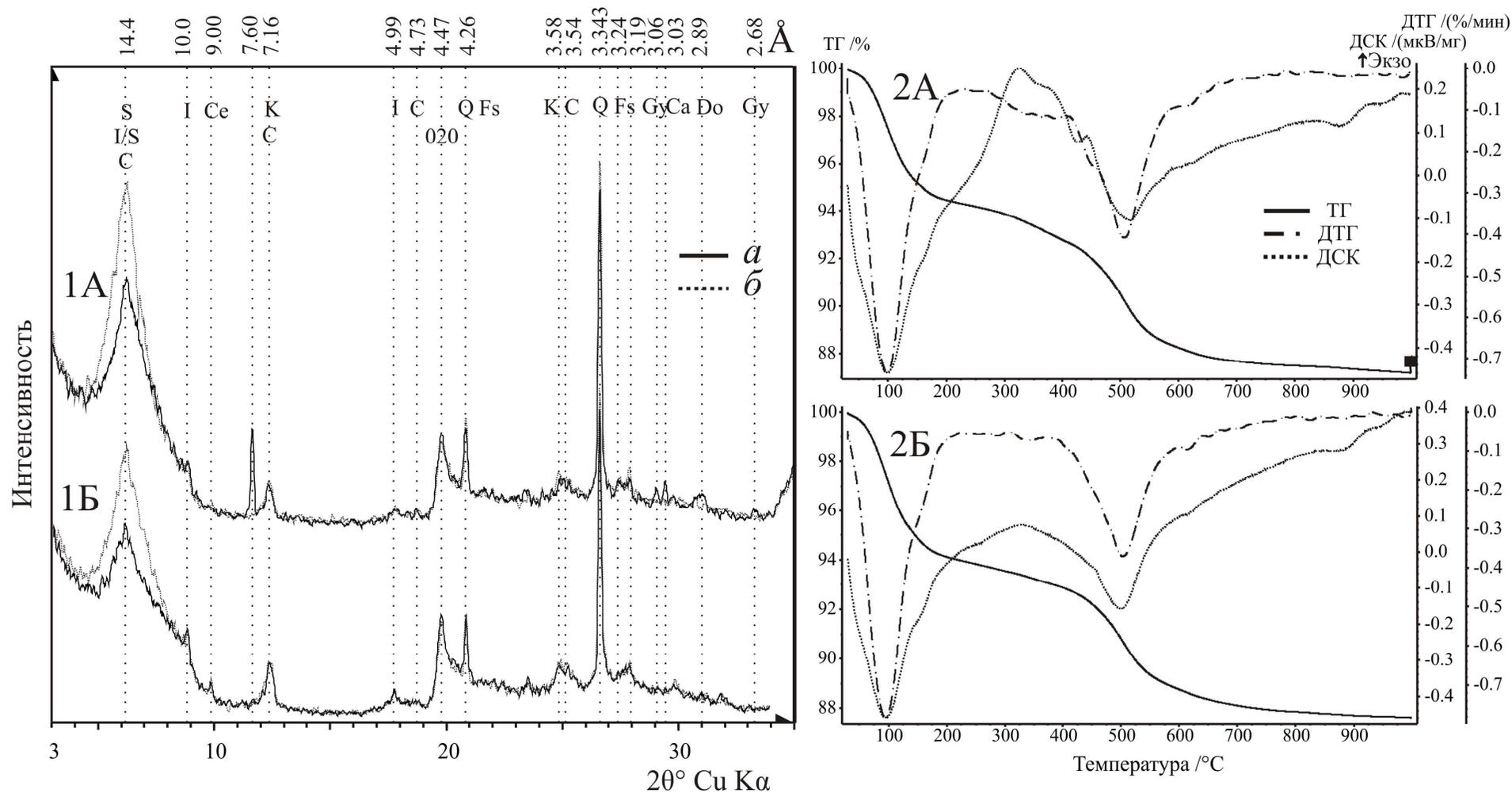


Рис. 14. Дифракционные спектры базальных отражений воздушно-сухих образцов бентонитовой глины Верхне-Нурлатского (1А) и Березовского (1Б) месторождений до (а) и после (б) удаления ОВ обработкой 30% H_2O_2 . Обозначения минералов как на рис. 10. Кривые термического анализа образцов бентонитовой глины Березовского месторождения до (2А) и после (2Б) удаления ОВ обработкой 30% H_2O_2 . Анализ в атмосфере воздуха.

аналитическими методами, по профилям не меняется, показывая полную противоположность поведению рентгеновских спектров в малоугловой области.

6. Формирование органо-минеральных композиций, в которых органическое вещество связано не только на поверхности глинистых частиц, но и интеркалировано в лабильном межслоевом пространстве является обычным и универсальным механизмом трансформации смектитовых фаз при взаимодействии с органическим веществом в природных условиях. Для условий допускавших и допускающих интенсивное взаимодействие глинистых минералов с природными органическими компонентами диагностика и оценка реальной структуры смектитовой составляющей осадочных пород и почв должны проводиться с привлечением комплекса независимых аналитических методов

7. Исследован вклад неупорядочено смешанослойных фаз иллит-смектит в изменение картин базальной дифракции при связывании ЧАС смектитовыми фазами бентонитов, осадочного происхождения, образовавшихся за счет продуктов деградации вторичных слюд при активном участии биокосных явлений. Показано, что изменение рентгеновских спектров в малоугловой области получаемых органобентонитов, представляет собой не только результат особенностей геометрического расположения цепей органического модификатора в межслоевом пространстве, но и результат сложного наложения влияния смешанослойности исходных осадочных глинистых пород и возможности наличия в их межслоевом пространстве природных органических компонентов.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Гиниятуллин К.Г., Кринари Г.А., Шинкарев А.А. (младший), Шинкарев А.А., Лыгина Т.З., Губайдуллина А.М. Структура модельных глинисто-гумусовых комплексов // Ученые записки Казанского государственного ун-та. Естеств. науки. – 2006. – Т. 148. – Кн. 4. – С. 75-89.

2. Кринари Г.А., Гиниятуллин К.Г., Шинкарев А.А. (младший), Ганина А.Р., Шинкарев А.А., Лыгина Т.З., Губайдуллина А.М. О возможности образования органо-смектитовых комплексов в природных условиях // Георесурсы. – 2008. – № 1(24) – С. 41-47.

3. Трофимова Ф.А., Лыгина Т.З., Демидова М.И., Губайдуллина А.М., Шинкарев А.А. (младший). Исследование процесса образования органоалюмосиликатных комплексов из низкосортного сырья и возможность применения их в качестве наполнителей в полимерных нанокпозиционных материалах // Вестник Казанского технологического ун-та. – 2009. – Т. 9. – С. 363-368.

4. Гиниятуллин К.Г., Шинкарев А.А. (младший), Шинкарев А.А., Кринари Г.А., Лыгина Т.З., Губайдуллина А.М., Сучкова Г.Г. Связывание органического вещества в устойчивую к окислению форму при

взаимодействии глинистых минералов с растительными остатками // Почвоведение. – 2010. – № 10. – С. 51-66.

5. Шинкарев А.А. (младший), Исламова Г.Г., Губайдуллина А.М., Лыгина Т.З. Гиниятуллин К.Г. Шинкарев А.А., Кринари Г.А. Диагностика органической составляющей в глинистых породах // Разведка и охрана недр. – 2011. – № 3. – С. 43-46.

Статьи в сборниках:

1. Гиниятуллин К.Г., Кринари Г.А., Шинкарев А.А., Шинкарев А.А. (младший). Трансформация глинистых минералов при взаимодействии с продуктами разложения растительных остатков // Матер. Міжнар. науково-практ. конф. «Дні науки 2004» (15-27 квітня 2005 р.). Т. 4. Географія та геологія. Дніпропетровськ: Наука і освіта, 2005. – С. 40-45.

2. Шинкарев А.А., Гиниятуллин К.Г., Шинкарев А.А. (младший), Кринари Г.А., Лыгина Т.З., Губайдуллина А.М. Особенности образования органо-сметитовых комплексов в лесостепных почвах // Гумусное состояние почв. Материалы Междунар. науч. конф., посвященной 100-летию со дня рождения проф. Л.Н. Александровой. С-Пб.: Издательский Дом С-Пб. Гос. ун-та, 2008. – С. 96-98.

3. Трофимова Ф.А., Наумкина Н.И., Демидова М.И., Шинкарев А.А. (младший). Особенности модификации монтмориллонита труднообогатимых бентонитоподобных глин четвертичными аммониевыми солями // Плаксинские чтения 2010. Материалы международного совещания / Казань: Москва: 2010. - С. 81-85.

Методические рекомендации:

1. Шинкарев А.А. (младший), Гиниятуллин К.Г. Губайдуллина А.М., Кринари Г.А., Лыгина Т.З., Шинкарев А.А. Диагностика органо-сметитовых наноструктур в почвах и осадочных отложениях: Методические рекомендации. – Казань: Изд-во Казанского университета, 2010. – 28 с.

Тезисы докладов:

1. Shinkarev A.A., Giniyatullin K.G., Shinkarev A.A.(jun.), Lygina T.Z., Krinari G.A. Mixed-layer phyllosilicates change in top of forest-steppe soils: preferential decomposition of an expansible phase, illitization or effect of organic matter tightly bound to interlayers? // International Conference "Clays, clay minerals and layered materials-CMLM2009". Book of Abstracts (Zvenigorod, Moscow Region, 21-25 September, 2009). – Moscow: Publisher I.V. Balabanov, 2009. – P. 154.

Подписано в печать 17.05.2011 г.
Формат 60×90 1/16. Усл. печ. л. 1,1
Отпечатано на ризографе.
Тираж 100. Заказ № 19

РИС «ВИМС»
119017, г. Москва, Старомонетный пер. дом 31