

Г.А. Кринари¹, К.Г. Гиниятуллин¹, А.А. Шинкарев (мл)²,
А.Р. Ганина¹, А.А. Шинкарев¹, Т.З. Лыгина², А.М. Губайдуллина²

¹КГУ, Казань, Krinari@kzn.ru

²ЦНИИГеолнеруд, Казань, root@geolnerud.mi.ru

О ВОЗМОЖНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ОРГАНО-СМЕТИТОВЫХ КОМПЛЕКСОВ В ПРИРОДНЫХ УСЛОВИЯХ

Комплексом современных методов (рентгенографический фазовый анализ, адсорбционно-люминесцентный и термический анализы, хромато-масс-спектрометрия) получены прямые экспериментальные доказательства образования природных органо-сметитовых композитов. Органические компоненты природного происхождения непосредственно в природных условиях способны внедряться в лабильные межслоевые промежутки глинистых минералов.

1. Постановка задачи

Диоктаэдрические сметиты – монтмориллонит, бейделлит являются главными минералами бентонитовых глин, широко используемых как минеральное сырьё, в том числе при производстве органо-минеральных композитов. Они относятся к слоистым силикатам типа 2:1, отличительной особенностью которых является меньший, чем в слюдах, отрицательный заряд 2:1 слоя: около 0,3 – 0,6 *e* на формульную единицу, что уменьшает силу ионных связей между слоями, обуславливая способность структуры к набуханию. Кроме воды и обменных катионов в межслоевое пространство могут входить и полярные органические молекулы, при этом толщина пакета часто отвечает одиночной или двойной сетке из ориентированных молекул. Изменение базального межплоскостного расстояния широко используется в ходе рентгенографического изучения объектов, содержащих сметитовую компоненту, включая и почвы. Обычно производится насыщение этиленгликолем или глицерином, что независимо от состава обменных катионов гомогенизирует структуру и сопровождается образованием постоянного базального межплоскостного расстояния d_{001} 16,9 Å или 17,8 Å соответственно.

Однако, изучение структурного облика минеральных фаз, содержащих пакеты сметита, имеет ряд принципиальных ограничений. Вид спектров 00L дифракции от воздушно-сухих препаратов сильно зависит от состава обменного комплекса, так как одно- и двухвалентные катионы способны координировать или одну, или две сетки молекул межслоевой воды, что вызывает эффект смешанослойности. Насыщение органической жидкостью не снимает проблему, поскольку при наличии в большинстве природных объектов собственно смешанослойных фаз типа иллит – сметит либо иллит – сметит – вермикулит интенсивность 17 Å рефлекса в диапазоне изменений содержания сметитовых пакетов от 1 до 0,6 меняется на порядок. Задача может решаться путём фитинга – сопоставления экспериментальных спектров дифракции, полученных при разном составе обменных катионов, с рассчитанными по соответствующим программам (Sakharov et al., 1999; Солотчина и др., 2003). Но и такой подход не является универсальным, если исследуемый объект содержит органическое вещество (ОВ). Это касается не только почв, при изучении минеральной компоненты которых допускаются иногда грубые ошибки в интерпретации данных рентгенографии (Кринари и др., 2006), но и бентонитов, которые, возможно, взаимодействуют с ОВ и в природных процессах, меняя при этом свои свойства.

Присутствие прочносвязанных гетерогенных органических компонентов в межслоевых промежутках исследуемого образца может сильно менять дифракционную картину. Для искусственных органо-сметитовых комплексов (композитов), в зависимости от условий их образования и свойств органических молекул, межплоскостные базальные расстояния в воздушно-сухих препаратах могут меняться в достаточно широких пределах, достигая 30 Å и более в зависимости от природы органического реагента (Burgentzle et al., 2004). При взаимодействии органических молекул с функциональными группами силикатных слоёв могут образоваться любые типы связей, включая гидроксильную связь донорно-акцепторного типа с октаэдрическим кислородом, расположенным над гексагональной петлёй тетраэдрической сетки, которая обеспечивает исключительно высокую устойчивость структуры (Эйриш, 1976). Наличие связи функциональных групп органических макромолекул с кислородом октаэдров будет частично блокировать их взаимодействие с кислородом H_2O_2 . Уже по этой причине стандартная процедура предварительной обработки 30% H_2O_2 (Kunz, Dixon, 1982) не может приводить к полному удалению органических компонентов. Известно, что исчерпывающая обработка 30% H_2O_2 даже для почв легкого гранулометрического состава, в лучшем случае, обеспечивает только 85 – 96% удаление ОВ из образцов (Hyeong, Caruano, 2000; Conte et al., 2001; Hwang, Cutright, 2002). На основе сказанного легко допустить, что устойчивые к такой обработке ОВ присутствуют в межпакетном или межслоевом пространстве и природных сметитов. Тогда оставшиеся органические фрагменты могут препятствовать образованию способных давать дифракцию плоскопараллельных агрегатов из тонких частиц в ориентированных препаратах при гомогенизации этиленгликолем межслоевых промежутков сметита, либо, напротив, способствовать формированию базальных межплоскостных расстояний, не отвечающих комплексу чистого сметита с этиленгликолем.

Все эти варианты пространственной организации лабильных пакетов могут явиться артефактами, искажающими результат определения концентрации сметита или сметитовой компоненты в смешанослойных фазах методами рентгеновской дифракции. Более того, нам не известны прямые экспериментальные подтверждения самой возможности внедрения в межслоевое пространство сметита непосредственно в природных условиях таких форм ОВ, как, например, гумусовые вещества и легкие углево-

дороды. Решение этого вопроса имеет большое прикладное значение, поскольку с ним связано как понимание механизмов гидрофобизации коллекторов нефти, так и фиксации почвами разных типов загрязнителей. Задача сводится к поиску экспериментальных свидетельств того, что органо-сметитовые композиции действительно могут формироваться в природных процессах. Поскольку зонами глобального по масштабам и наиболее интенсивного взаимодействия ОВ с минералами из группы сметита или смешанослойными фазами, содержащими сметитовые пакеты, являются почвы, наиболее целесообразно проводить поиск экспериментальных подтверждений для приведенных теоретических предположений среди почв или подобных им образований.

2. Методика исследований

Методика исследований базировалась на рентгеновской дифрактометрии ориентированных препаратов, дополненной адсорбционно-люминесцентным и термическим анализами в комплексе с хромато-масс-спектрометрией ОВ. Фракция <2,5 мкм выделялась методом отмучивания устойчивой суспензии после обработки образцов 1 моль/л CH_3COOH , отмывки их дистиллированной водой с последующей многократной обработкой в течение 7 – 10 дней H_2O_2 (30%) при комнатной температуре. Препараты готовились осаждением в центрифуге глинистых частиц на поверхность покровного стекла. Спектры дифракции регистрировались в линейной шкале обратных межплоскостных расстояний с размерностью \AA^{-1} при шаговом режиме с шагом $0,0008 \text{\AA}^{-1}$ от воздушно-сухих и насыщенных этиленгликолем препаратов. Обработка и интерпретация сохранённых в цифровой форме спектров проводилась компьютерной системой XRAYTOOL 7.0 (Galimova et al., 1994), ориентированной на изучение почв и осадочных пород. Совокупность базальных рефлексов в интервале межплоскостных расстояний $44,2 - 2,4 \text{\AA}$ регистрировали на дифрактометрах ДРОН-3М и D8 ADVANCE (Bruker), которые позволяют за счёт автоматической коррекции геометрии пучка получать надёжные картины дифракции в малоугловой области спектра. Межплоскостные расстояния даны на рисунках в \AA .

Содержание компоненты сметита в условной шкале определялось по концентрации в объекте лабильных слоёвых поверхностей методом адсорбционно-люминесцентного анализа (АЛА) на основе их способности адсорбировать люминесцентный краситель - родамин 7Ж после полной диспергации и пептизации глинистых частиц цитратом Na (Эйриш и др., 1975).

Исследование термического поведения в динамических неизотермических условиях проводилось на синхронном термоанализаторе STA 409 PC Luxx производства Netzsch. Исследуемые образцы нагревали от комнатной температуры до $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью 10 K/мин в корундовых тиглях, закрытых проницаемыми крышками. Анализ проводился в атмосфере воздуха. Измерение температуры осуществлялось платина-платинородиевой термопарой. Разрешение аналитических весов составляло 2 мкг , стабильность по температуре: $\pm 0,03 \text{ K}$.

Обнаружение продуктов термического разложения органо-сметитовых комплексов проводилось методом хромато-масс-спектрометрии. Масс-спектры электронной

ионизации ОВ получены на хромато-масс-спектрометре TRACE MS фирмы ThermoQuest/Finnigan. Был использован прямой ввод с водяным охлаждением (DIP). Энергия ионизирующих электронов составляла 70 эВ .

3. Образование органо-сметитового комплекса в модельных экспериментах

Органические компоненты, участвующие практически во всех процессах гипергенеза, всегда высоко гетерогенны. Требовалось показать, что часть ОВ, сохранившаяся после обработки H_2O_2 , остаётся химически связанной с поверхностью слоёв и должна влиять на характер дифракционных спектров базальных отражений за счёт нарушения постоянства межплоскостных расстояний органо-этиленгликолевого комплекса. Свидетельства того, что по этому простому механизму из дифракции выводится существенная часть кристаллического вещества сметитов, получены в экспериментах, моделирующих процесс почвообразования, на типичных по составу для почвообразующих пород Татарстана «лингуловых глинах» (P_2Kz_1^1). Использовался образец из стратотипического разреза отложений казанского и уфимского ярусов верхней перми Среднего Прикамья (вблизи г. Елабуги). Анализ спектров дифракции (Рис. 1а) свидетельствует о наличии в глинистой компоненте исходной породы кроме слюды (рефлексы, кратные 10\AA) и хлорита (рефлексы, кратные $14,3 \text{\AA}$), их смешанослойных фаз с лабильными межслоевыми промежутками. Высокая интенсивность и малая полуширина для отражения $14,5 \text{\AA}$, при полном отсутствии его более высоких порядков, свидетельствует о наличии в составе этой смешанослойной фазы пакетов диоктаэдрического вермикулита. При насыщении препаратов этиленгликолем (Рис. 1б) наблюдалось «очищение» 10\AA рефлекса слюды и «расщепление» отражения 002 хлорита в области 7\AA . Монтмориллонит (сметит) в породе как самостоятельная минеральная фаза отсутствует. Судя по положению первого $00L$ рефлекса с этиленгликолем $15,9 \text{\AA}$, среднее содержание сметитовых пакетов не превышает 70% при очень широком спектре вариаций состава отдельных частиц.

Изменения, произошедшие со структурным обликом глины в эксперименте, хорошо проявляются на дифракционных спектрах ориентированных препаратов фракции <2,5 мкм. После 3-х лет инкубации с разлагающимися растительными остатками, в условиях, обычных для протекания дернового процесса почвообразования, произошло значительное уменьшение интенсивности и уширение первого базального рефлекса и его смещение в сторону меньших межплоскостных расстояний, слабее выраженное для образца, проходившего периодическое высушивание (Рис. 2а). После насыщения этиленгликолем этот максимум уширяется ещё больше и превращается для образца, инкубированного при постоянной влажности, в широкое плато, ограниченное величиной межплоскостных расстояний в интервале значений от $14,5 \text{\AA}$ (не разбухающий в этиленгликоле «вермикулитовый» пакет) до $17,9 \text{\AA}$, превосходящего толщину пакета сметита с этиленгликолем $16,8 \text{\AA}$ (Рис. 2б). На остальных участках спектры всех образцов совпадают практически полностью.

С использованием описанной ранее методики (Кришари и др., 2006), основанной на анализе «разностных» спектров дифракции «воздух минус этиленгликоль», была про-

ведена приближенная оценка концентрации (в % к общему содержанию смешанослойных фаз) для двух условно выделенных фаз: «сметитовой» – с высоким содержанием $\sim 14 \text{ \AA}$ разбухающих в этиленгликоле пакетов и «слядяной» – с преобладанием не разбухающих в этиленгликоле 10 \AA пакетов. Допускалось, что объект представлен полностью неупорядоченным чередованием названных компонент. Результаты показывают чёткую тенденцию к уменьшению в ходе 3-х летней инкубации «лингуловой глины» с растительными остатками относительной концентрации в смешанослойных фазах «сметитовых» компонентов с $\sim 14 \text{ \AA}$ в воздушно-сухом состоянии пакетами. Одновременно фиксируется рост концентрации фаз с 10 \AA пакетами при сохранении содержания слюды как самостоятельного минерала. Особенно ярко эти закономерности проявляются для условий постоянной влажности (Рис. 3).

В методе АЛА содержание компоненты смектита принимается равным величине *OE* образца, в котором все лабильные пакеты диспергированы до монослоёв. По данным метода АЛА содержание их смектитовых поверхностей в опытных образцах уменьшилось на 5%, т.е. только 5% активных центров, способных фиксировать органический катион, ($\sim 15\%$ от их исходного содержания) оказались заблокированными. В то же время рентгеновская дифрактометрия фиксирует уменьшение количества способных к «нормальному» набуханию пакетов более чем в полтора-два раза. Таким образом, по результатам определения *OE* с использованием органических катионов, лабильные пакеты исходной фракции в процессе инкубации с разлагающимися растительными остатками почти полностью сохраняются. Однако, значительная их часть перестает давать вклад в рентгеновскую дифракцию. Логично объяснить явление тем, что оставшиеся после обработки $30\% \text{ H}_2\text{O}_2$ молекулы ОВ самой разной формы и размера нарушают строгую периодичность структуры по нормали к слоям. Часть органических молекул допускает гомогенизацию пакетов смектита этиленгликолем, другая, более прочно связанная, нет. Поэтому интенсивность первого базального рефлекса резко падает как для воздушно-сухих образцов, так и особенно при их насыщении этиленгликолем.

Полное удаление органических соединений из почвенных объектов происходит при нагреве до $650 - 700 \text{ }^\circ\text{C}$ (Kodama, Schnitzer, 1972). Для получения дополнительной информации изучалось термическое поведение образцов глинистой фракции. Результаты термического анализа показали, что общая потеря массы при нагреве до $700 \text{ }^\circ\text{C}$ существенно различается и составляет $11,6\%$ у фракции, выделенной из исходного образца, $14,2\%$ – из образца, который инкубировался с растительными остатками при постоянной влажности и $16,0\%$ – из образца, инкубированного при периодической сушке. При этом кривые ДТГ фракции, выделенной из модифицированных образцов резко отличаются от контрольного образца потерей массы в интервале температур $250 - 400 \text{ }^\circ\text{C}$, которая у последнего выражена в слабой степени. В том же интервале температур на кривых ДСК модифицированных образцов проявляется экзотермический эффект (Рис. 4). Потеря массы и экзотермический эффект вполне очевидно связаны с удалением органических компонентов, поскольку кривые термического анализа образцов органо-монтмориллонитовых композитов по сравнению с исходным монтмориллонитом в Na-форме раз-

личаются аналогичным образом (Burgentzle et al., 2004).

Однозначные свидетельства присутствия органических соединений в подвергнутых обработке $30\% \text{ H}_2\text{O}_2$ объектах были получены прямой масс-спектрометрией компонентов, удаляющихся из образцов при нагреве до $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Диапазон значений *m/z* «осколков» ОВ, удаляемых при термическом разложении образцов, оказался достаточно широким (Рис. 5). Судя по их сложному набору, исходное ОВ не является смесью низкомолекулярных органических соединений относительно простого состава.

Из приведённых экспериментальных данных следует, что потеря массы у смектитов при нагреве связана не только с удалением межслоевой воды, но и с выделением продуктов термического разложения разнообразных органических соединений. Их количество и состав может меняться в очень широких пределах, что следует из Рис. 3, 4. Видно, что органические вещества присутствуют не только в глинистой фракции образцов, полученных в модельных экспериментах, но и во фракции исходной «лингуловой глины», для которой воздействие современных почвенных вод было полностью исключено. Наличие ископаемого ОВ разной природы в составе верхнепермских пород отмечалось и ранее (Чайкин и др., 2001) и было подтверждено экспериментально (Муравьёв и др., 2005). Часть ОВ сохраняется в составе «лингуловой глины» и после обработки $30\% \text{ H}_2\text{O}_2$, но при инкубации с разлагающимися растительными остатками содержание органических компонентов, характеризующихся повышенной устойчивостью, становится существенно выше.

4. Возможность формирования органо-сметитовых композитов в природных условиях

Жесткая фиксация ОВ смектитами не является прямым доказательством образования природных органо-сметитовых структур, состоящих из регулярного чередования 2:1 силикатных слоёв и сеток из связанных с ними определённым образом молекул органических соединений. Все приведённые экспериментальные данные можно, в принципе, интерпретировать не как внедрение органических фрагментов в межслоевое пространство, а как их взаимодействие только с поверхностью глинистых частиц. Для смектитов они могут состоять лишь из нескольких элементарных слоёв, способных давать свой вклад в дифракцию только при формировании «вторичных» агрегатов, плоскостность частиц в которых может, естественно, нарушаться присутствием ОВ. Поэтому основным надёжным критерием существования органо-сметитовых композитов может служить только появление дифракции от базального межплоскостного расстояния, равного суммарной толщине 2:1 слоя и органических молекул в межслоевом промежутке, превышающего с этиленгликолем 17 \AA .

Само по себе появление базальных рефлексов от органо-сметитовых композитов при значениях d_{001} более толщины пакета с определённой насыщающей органической жидкостью хорошо известно. Так, в работе (Burgentzle et al., 2004) исследовались вопросы использования органических растворителей в качестве дисперсионных сред для коммерческих монтмориллонитовых композитов под общей торговой маркой Cloisite (производство Southern Clay Products Inc., USA). Было установлено, что в зависимости от гидрофильно-липофильного баланса цепей, связывающих растворитель с органическим катионом, который ис-

пользовался для модификации глины, органические молекулы могут формировать разные по степени гомогенности межслоевые промежутки. Для наиболее оптимальной комбинации характеристик композита и растворителя был получен целочисленный спектр 00L рефлексов от расстояния 36,4 Å при толщине пакета 18,4 Å, фиксируемого для воздушно-сухого образца.

Однако, известные механизмы синтеза искусственных органо-монтмориллонитовых композитов нельзя прямо переносить на те природные объекты, где органическая и минеральная составляющая взаимодействуют непосредственно. К ним относятся, прежде всего, горные породы, содержащие нефть, и почвы. Органическое вещество в почвах представляет собой неопределенно большое множество различных химических индивидуальностей, в состав которых могут входить любые структурные субъединицы органических соединений – продуктов нормального метаболизма автотрофных и гетеротрофных организмов и дериватов их неполного разложения (Шинкарев, Гневашев, 2001). По данной причине формирование упорядоченных по оси c^* структур на основе насыщенных этиленгликолем пакетов смектита и высоко гетерогенного природного ОВ представлялось значительно менее вероятным.

Очевидно, что природный комплекс слишком разных по составу и размерам органических молекул не может создать с 2:1 слоями даже одномерно упорядоченную структуру с периодом идентичности, задаваемым и самим ОВ без насыщения полярной жидкостью, – этиленгликолем. Поэтому необходимо было найти тот объект, в котором мог реализоваться природный процесс хотя бы частичной гомогенизации межслоевого вещества, достаточной для проявления одномерной периодичности. В современных почвах или коллекторах нефти такие объекты едва ли могут присутствовать, поскольку постоянно существующие в них биоценозы за счёт продуктов своей жизнедеятельности создают динамичную систему, непрерывно меняющую состав как органической, так и минеральной компоненты (Кринари и др., 2006). Независимо от места локализации ОВ, какой либо его гомогенизации в подобных условиях быть не может, так как происходит постоянное пополнение системы гетерогенными продуктами реакций. Другое дело, если в такой уже сформировавшейся системе биологический фактор взаимодействий органической и минеральной составляющей будет заблокирован при сохранении только тех процессов, которые обеспечивают транспорт и обмен для водорастворимых компонент. Этим требованиям могут удовлетворять гумусовые горизонты погребённых почв, которые выведены из контакта с нормально функционирующими почвенными биоценозами и находятся в условиях промывного водного режима.

Такие объекты были обнаружены в пределах Больше-Кляринское городища, которое представляет собой насыпное фортификационное сооружение Волжской Булгарии. Оно было сооружено между XII-XIV веками (Фахрутдинов, 1975) и имеет вид сопряженных валов и рвов. Обычная технология сооружения периферического вала городищ заключалась в том, что вал и прилегающие рвы (с внутренней и внешней стороны) создавались одновременно. Насыпь возводилась путем укладывания грунта из рвов на поверхность почвы между ними (Губайдуллин, 2002). Укрепления городища имеют концентрический вид в пла-

не и для них было характерно застаивание талых и дождевых вод во рвах, в той части оборонительных сооружений, которая приурочена к нижней части склона (Рис. 5). Городище расположено в Камско-Устьинском районе РТ на слабопологом склоне восточной экспозиции к реке Сухая Улема. Почвообразующей породой служит желто-бурый делювиальный тяжелый суглинок. В границах, включающих городище и прилегающую с напольной стороны территорию, он имеет полную однородность по гранулометрическому и минеральному составу. Почвенный покров территории до сооружения городища был представлен одной разновидностью – среднemosным выщелоченным тяжелосуглинистым черноземом. В качестве объектов для исследования минерального состава глинистой фракции взяты образы из верхней части гор. А1 современного целинного чернозема на территории прилегающей к городищу с напольной стороны (обр. 1) и гор. [А1] чернозема погребенного под основанием насыпи внешнего вала в возвышенной (обр. 4) и низменной (обр. 2 и 3) частях насыпного сооружения (Рис. 6).

Минеральный состав гумусового горизонта современной целинной почвы типичен для подобных объектов. Хлорит и 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, может интерпретироваться как наличие неупорядочено смешанослойных фаз иллит-смектит с широким диапазоном изменений концентрации компонент, включая составляющую с большим содержанием смектитовых пакетов, дающую с этиленгликолем максимум 16,8 Å (Рис. 7). Отметим почти полное совпадение малоугловой области обоих спектров, которые нормировались по амплитуде 7 Å отражения. Признаки наличия органо-сметитовых композитов отсутствуют.

Очень близкие дифракционные спектры получены и от такого же горизонта [А1] погребённой почвы, расположенной вне зоны обводнения (обр. 4). Заметим попутно, что данные образцы мало отличаются и по другим основным почвенным характеристикам: содержанию гумуса, гранулометрическому составу, величине обменной ёмкости и т.д. Следовательно, в своём исходном состоянии данная погребённая почва была почти аналогична современной. Повышение интенсивности в малоугловой области спектра при насыщении этиленгликолем замечено в ряде исследований, но потребности в особой интерпретации не вызывало (Рис. 8).

Принципиально иную конфигурацию имеют спектры образцов из периодически обводняемой зоны того же горизонта [А1] (Рис. 9). Как видно из Рис. 6, различия между образцами 2 и 3 могут вызываться только длительностью их пребывания в условиях полного водонасыщения. В обоих случаях фиксируются достаточно выраженные дифракционные максимумы от межплоскостных расстояний, которые превышают, даже с учётом эффекта от смешанослойности, толщину пакета для комплекса смектит-этиленгликоль. При различиях по форме и степени разрешенности они характеризуются для препаратов, насыщенных этиленгликолем, одними и теми же значениями d . Если максимум в области 18,6 Å ещё можно рассматривать как 002 отражение от сверхпериода 37 Å, отвечающего упорядоченной

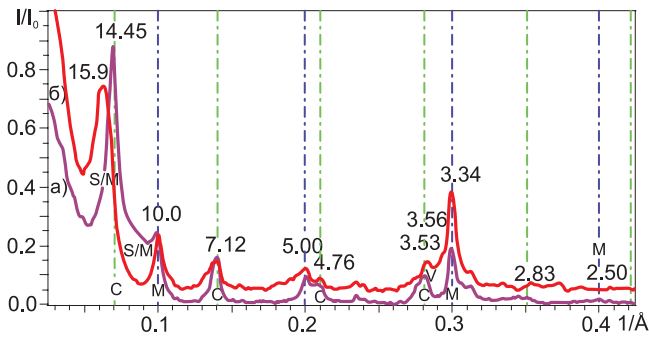


Рис. 1. Дифракционные спектры базальных отражений фракции $< 2,5 \mu\text{м}</math> воздушно-сухого (а) и насыщенного этиленгликолем (б) образца исходной декальцинированной «лингуловой глины». Обозначения минералов: М – слюда (иллит), С – хлорит, V – вермикулит-сметтит, S/M – неупорядочено смешанослойный сметтит-иллит. Пунктиром даны положения целочисленных серий 00L рефлексов хлорита и слюды.$

структуре с двумя слюдными и одним сметитовым межслоевым промежутком (10 + 10 + 17), а рефлекс $29,1 \text{ \AA}</math> как 1:1 чередование сметитовых и не разбухающих в этиленгликоле «ди-вермикулитовых» ($12,4 \text{ \AA}</math>) пакетов, то никаких иных, неизбежных в этом случае, проявлений сверхпериодичности не фиксируется. Рефлексы же с $d=21,2 \text{ \AA}</math> и $25,5 \text{ \AA}</math> вообще не могут отвечать никакой последовательности 10, 12,4 и $16,8 \text{ \AA}</math> периодов (Дриц, Сахаров, 1976). В то же время, малоугловую область спектров каждого из этих образцов, при их насыщенных этиленгликолем, можно достаточно просто смоделировать путём суммирования теоретических спектров дифракции от неупорядоченного чередования пакетов с толщиной, варьирующей от 32 до $16,8 \text{ \AA}</math>. Следовательно, мы имеем дело в данном случае с пакетами сметтита, толщина которых задаётся, при любом состоя-$$$$$$

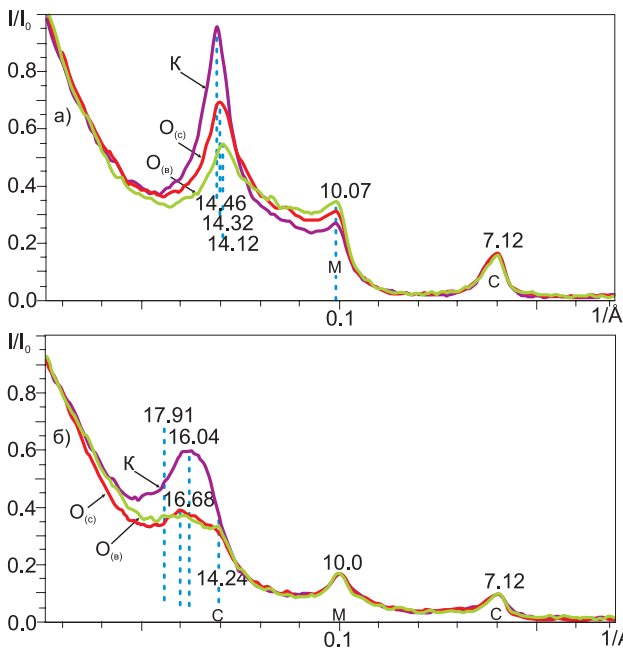
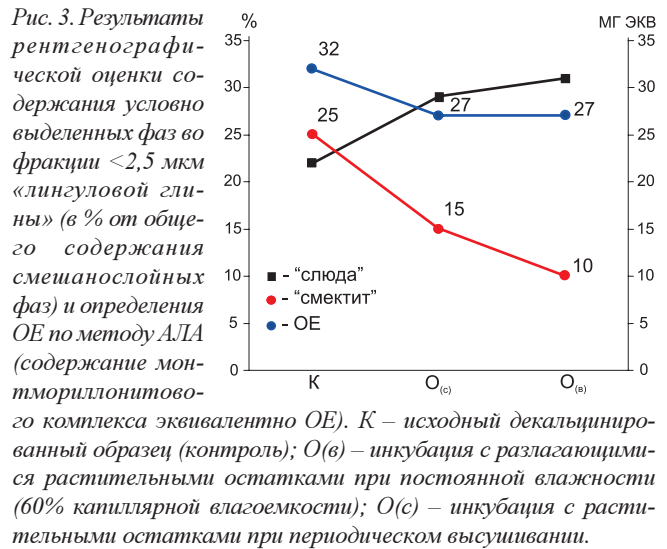


Рис. 2. Фрагмент дифракционных спектров базальных отражений фракции $< 2,5 \mu\text{м}</math> воздушно-сухих (а) и насыщенного этиленгликолем (б) образцов в экспериментах с декальцинированной лингуловой глиной: К – исходный декальцинированный образец (контроль); O(в) – после инкубации с разлагающимися растительными остатками при постоянной влажности (60% от капиллярной влагоёмкости); O(с) – после инкубации с разлагающимися растительными остатками при периодическом высушивании.$



нии образца, размером органических молекул, локализованных в межслоевых промежутках. При существовавшем длительное время промывном режиме часть этих молекул с наименее прочными связями была удалена и произошла частичная гомогенизация состава межслоевых промежутков. Присутствие этиленгликоля резко сократило различия пакетов сметтита по толщине, что обеспечило появление самостоятельных рефлексов в малоугловой области спектров. В подобных условиях степень гомогенизации пакетов сметтита будет определяться только режимом обводнения. Поэтому, как видно из Рис. 6, она должна быть выше у образца 3, чем у образца 2, что действительно наблюдается на спектрах. Кроме увеличения разрешенности у «аномальных» рефлексов это проявляется и в появлении максимума $13,9 \text{ \AA}</math> от воздушно-сухого препарата, который в любых иных ситуациях интерпретировался бы как «обычный» неупорядоченно смешанослойный иллит-сметтит с высоким содержанием сметитовой компоненты. Очевидно, что и в двух предыдущих случаях образцы содержали в составе смешанослойных фаз композиты из пакетов сметтита с некой составляющей гумуса, которые не могли быть ранее достоверно идентифицированы.$

С учётом сказанного, рассмотрим более детально результат модельного эксперимента с «лингуловой глиной».

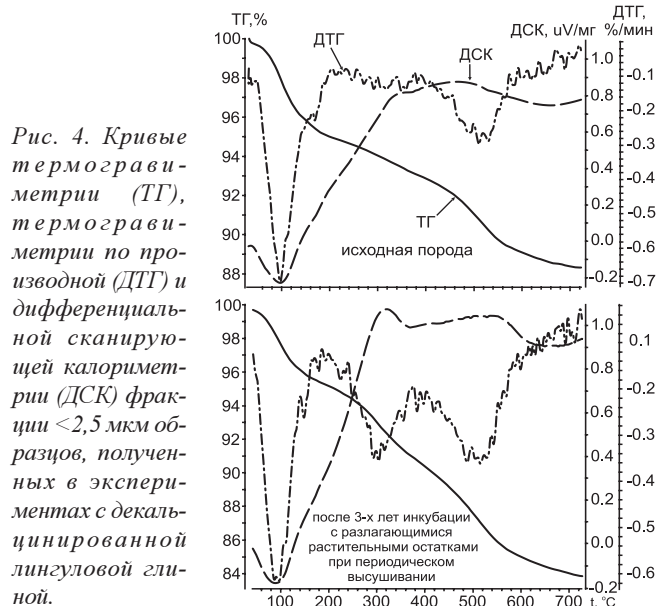


Рис. 4. Кривые термогравиметрии (ТГ), термогравиметрии по производной (ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) фракции $< 2,5 \mu\text{м}</math> образцов, полученных в экспериментах с декальцинированной лингуловой глиной.$

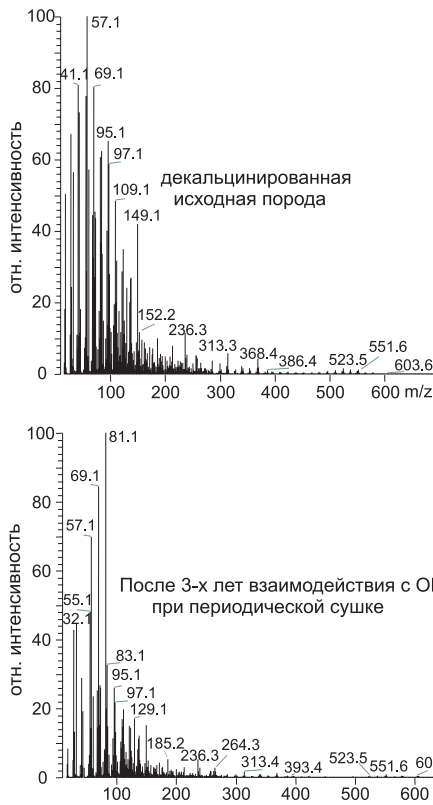


Рис. 5. Масс-спектры компонентов, удаляющихся при нагреве до 400 °С из фракции <2,5 мкм образцов, полученных в экспериментах с декальцинированной лингуловой глиной.

Очевидно, что за столь короткое время, даже при вполне вероятной мобилизации калия из слюдяной компоненты микроорганизмами, физическая концентрация 10 Å пакетов в системе не могла существенно измениться, произошло только её уменьшение в фазах с преобладанием сметитовой компоненты, соответственно сопровождающееся относительным ростом фазы «слюды» (Рис. 3). Но интенсивность 10 Å рефлекса во всех образцах постоянна. Значительные изменения дифракционных спектров и в данном случае были вызваны образованием органо-сметитового композита. Общее количество активных центров сметита, заблокированных ОВ, слабо зависит от режима влажности, что следует из результатов АЛА. Но периодическая сушка стимулирует необратимую фиксацию гуминовых соединений (Chassin et al., 1978), очевидно, только поверхностью глинистых частиц, блокируя одновременно внедрение ОВ в межслоевое пространство сметита. Поэтому конфигурация соответствующих спектров на Рис. 2 имеет «промежуточный» облик между спектрами от исходной глины и спектрами вещества, полученного инкубацией при постоянной влажности.

Позтому конфигурация соответствующих спектров на Рис. 2 имеет «промежуточный» облик между спектрами от исходной глины и спектрами вещества, полученного инкубацией при постоянной влажности.

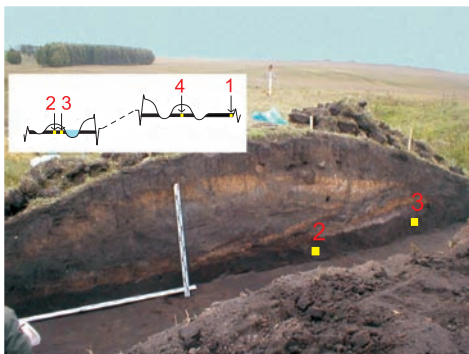


Рис. 6. Внешний вал в нижней части Больше-Кляринского гор о д и щ а , вскрытый археологическим раскопом и схема отбора образцов.

Заключение

Результаты проведённых исследований позволяют однозначно утверждать, что компоненты ОВ естественного происхождения действительно способны внедряться в лабильные межслоевые промежутки, формируя природные органо-сметитовые композиты. Такой вывод вносит яс-

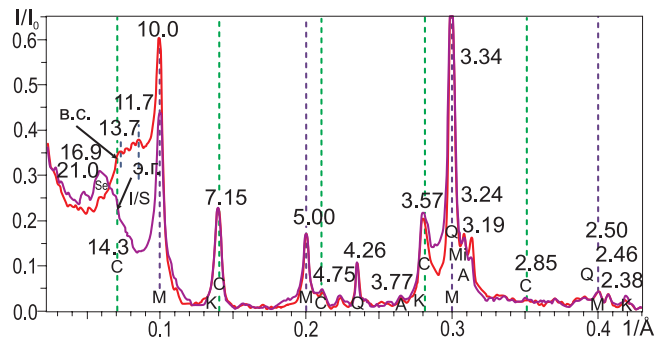


Рис. 7. Дифракционные спектры базальных отражений глинистой фракции образца из гор. А1 целниного выщелоченного чернозема (образец 1): в.с. – воздушно-сухой препарат, э.э. – этиленгликоль. М – слюда, С – хлорит, I/S – смешанослойные фазы иллит-сметит, Se – сметит-этиленгликоль, К – каолинит, Mi – микроклин, А – альбит, Q – кварц.

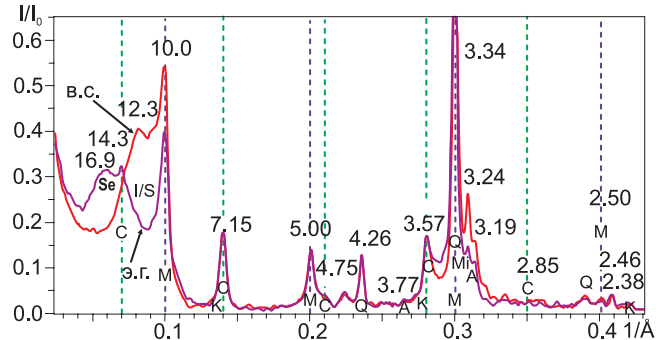


Рис. 8. Дифракционные спектры базальных отражений глинистой фракции образца из гор. [А1] чернозема, погребенного под основанием насыпи внешнего вала в возвышенной части городища (образец 4): в.с. – воздушно-сухой препарат; э.э. – этиленгликоль. Обозначения – см. Рис. 7.

ность в этот дискуссионный вопрос, не получивший пока достаточных экспериментальных доказательств (Орлов, 1990; Чену, 2001), поскольку в адсорбционных экспериментах, проводимых на «чистых» с химической точки зре-

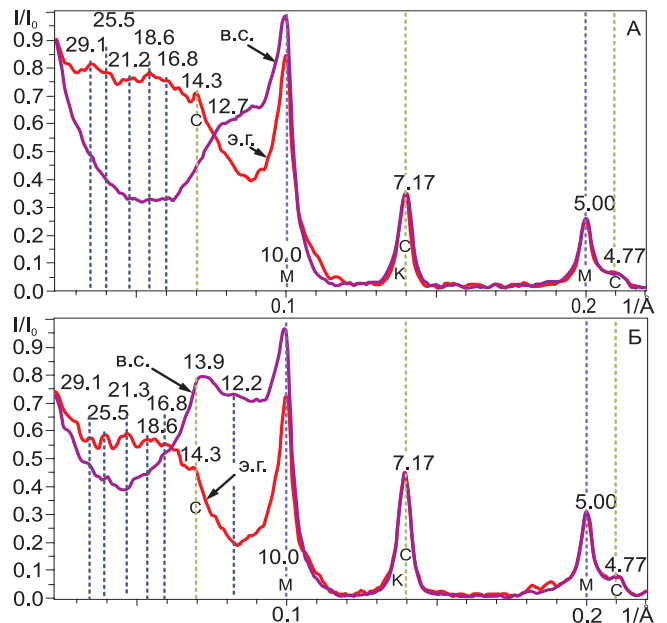


Рис. 9. Фрагменты дифракционных спектров базальных отражений глинистой фракции образцов из гор. [А1] чернозема, погребенного под основанием насыпи внешнего вала в нижней части городища: А – образец 2; Б – образец 3; в.с. – воздушно-сухой препарат; э.э. – этиленгликоль. М – слюда, С – хлорит, К – каолинит.

ния объектах, не учитывается тот факт, что взаимодействие органического и минерального вещества в природе всегда происходит при участии живых организмов, осуществляющих биокосное (по Вернадскому) разложение кристаллических фаз с крайне низкой растворимостью (Кринари и др., 2005). Очевидно, что широко распространённый процесс мобилизации калия из слюдов может реализоваться только агентами, способными проникать в межслоевое пространство глинистых минералов. Наверно, именно возможность внедрения подобных реагентов как в лабильные, так и в «слюдяные» промежутки слоёв обеспечивает формирование природных органо-сметитовых композитов.

Отсюда следуют несколько практически важных выводов. Нарушение постоянства толщины пакета смектита с этиленгликолем может приводить к существенным, но внешне никак не проявляющимся изменениям дифракционных картин, что неизбежно будет снижать достоверность процедуры фитинга и оценки концентрации смектитовой компоненты путём определения интенсивности базальных отражений. Легко допустить, что подобные явления реализовались на месторождениях бентонитов Поволжья, сформированных переотложением и деградацией глинистой составляющей различных терригенных пород в приповерхностных условиях. Тогда оценка концентрации в них смектитовой компоненты даст несколько заниженные значения, причем в большей степени по рентгенографическим данным, чем путём использования метода АЛА. Поэтому при решении многих прикладных задач, не требующих высокой абсолютной точности, предпочтительнее использовать АЛА, а не рентгенографию (Эйриш и др., 1975). Но возможны такие ситуации, например, в парфюмерии и фармацевтической промышленности, при создании новых композиционных материалов или при оптимизации состава формовочной земли в литейном деле, когда к минеральному сырью могут быть предъявлены очень жесткие требования. Тогда при разработке соответствующих методик необходимо будет учитывать возможное присутствие в бентонитовых глинах природных органо-сметитовых композитов.

Сам факт взаимодействия межслоевого пространства смектитов с гетерогенным ОВ только при наличии биологической стимуляции открывает принципиальную возможность создания новых биотехнологий, обеспечивающих повышенную специфическую сорбцию бентонитами ряда определённых веществ, например, тяжелых металлов. По той же причине способность почв и иных, содержащих смектиты, объектов мобилизовать или фиксировать различные природные и техногенные загрязнители нельзя оценивать по результатам экспериментов на искусственных смесях, без учёта ведущей роли соответствующих биоценозов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты № 02-04-49981 и № 05-04-49196.

Литература

- Губайдуллин А. М. *Фортификация городищ Волжской Булгарии*. Казань: Институт истории АН РТ. 2002.
- Дриц В.А., Сахаров Б.А. Рентгеноструктурный анализ смешанослойных минералов. *Труды ГИН*. Вып. 295. М.: Наука. 1976.
- Кринари Г.А., Шинкарев А.А., Гиниятуллин К.Г. Абиогенная и биогенная деградация минералов: различия, механизмы и практические приложения. *ЗРМО*. 2005. СXXXIV. № 1. 18-32.
- Кринари Г.А., Шинкарев А.А., Гиниятуллин К.Г. Минеральный состав иллитовой фракции водопрочных агрегатов темно-серой лесной почвы. *Почвоведение*. 2006. № 1. 81-95.

Казань: Плутон, 2005. 336 с.

Техника и технология оперативных исследований скважин

Т.Г. Габдуллин



В книге представлены материалы о технических средствах и технологических приемах проведения оперативных исследований скважин. Даны элементы теории отдельных измерительных

преобразователей, представляющих собой составную часть аппаратуры для проведения оперативных скважин, а также методические приемы проведения исследований и обработки их результатов с учетом отдельных искажающих факторов. Книга предназначена для инженерно-технических и научных работников.

ISBN 5-902-08925-5

Муравьев Ф.А., Винокуров В.М., Галеев А.А. Булка Г.Р., Низамудинов Н.М., Хасанова Н.М. Парамагнитные свойства и дифференциация рассеянного органического вещества в пермских осадочных породах Татарстана. *Мат-лы чтений, посв. 170-летию Н.А. Головкинского...* Казань: Изд-во КГУ. 2005. 107-126.

Орлов Д.С. *Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации*. М: Изд-во Моск. ун-та. 1990.

Солотчина Э.П., Кузьмин М.И., Столповская В.Н. и др. Минералогические и кристаллохимические индикаторы изменений окружающей среды и климата в голоцен-плейстоценовых осадках озера Хубсугул. *Докл. РАН*. 2003. Т. 391. № 4. 527-531.

Фахрутдинов Р.Г. *Археологические памятники Волжско-Камской Булгарии и ее территория*. Казань: Татар. книжн. изд-во. 1975.

Чайкин В.Г., Месхи А.М., Глебашев С.Г., Закирова Ф.А. Рудогенерирующие системы платформенного чехла Татарстана. *Георесурсы*. 2001. № 2 (6). 41-46.

Шинкарев А.А., Гневашев С.Г. О химическом строении гумусовых веществ. *Почвоведение*. 2001. № 9. 1074-1082.

Эйриш М.В. Изучение кристаллической структуры органо-мториллонитовых комплексов с применением методов электронной микроскопии и микродифракции. *Литология и полезные ископаемые*. 1976. № 4. 144-153.

Эйриш М.В., Бацко Р.С., Солдатова Н.С. Способ определения обменной ёмкости глин. А.С. СССР № 478245. БИ. 1975. № 27.

Burgentzle D., Duchet J., Gerard J.F. et al. Solvent-based nanocomposite coatings I. Dispersion of organophilic montmorillonite in organic solvents. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004. V. 278. 26-39.

Chassin P., Le Berre B., Nakaya N. Influence des substances humiques sur les propriétés des argiles. IV. Hydratation des associations montmorillonite acides humiques. *Clay Miner*. 1978. V. 13. 1-15.

Chenu C. Le complexe argilo-humique des sols: Etat des connaissances actuelles. *C. r. Acad. Agr. Fr*. 2001. V. 87, N 3. 3-12.

Galimova S.E., Krinari G.A., Semjenov A.V. X-ray powder analysis system clayish rocks and soils. *Proc. of 3th Int. conf. Powder diffraction and crystal chemistry*. St. P-burg. 1994. 172-173.

Conte P., Zena A., Pilidis G., Piccolo A. Increased retention of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils induced by soil treatment with humic substances. *Environ. Pollut*. 2001. V. 112. 27-31.

Hyeong K., Capuano R.M. The effect of organic matter and the H₂O₂ organic-matter-removal method on the δD of smectite-rich samples. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2000. V. 64. 3827-3829.

Hwang S., Cutright T.J. The impact of contact time on pyrene sorptive behavior by a sandy-loam soil. *Environmental Pollution*. 2002. V. 117. 371-378.

Kodama H., Schnitzer M. Reactions between fulvic acid Cu²⁺-montmorillonite. *Clays and Clay Miner*. 1972. V. 20. 359-367.

Kunz G.W., Dixon J.B. Pretreatment for mineralogical analysis. *Physical and mineralogical methods 2nd edit. (Agronomy Monograph. N 9)*. ASA and SSSA, Madison, WI. 1982. 383-411.

Sakharov B.A., Lindgreen H., Salyn A., Drits V.A. Determination of illite-smectite structures using multispecimen X-ray profile fitting. *Clays and Clay Miner*. 1999. V. 47. N 5. 555-566.