

ЭКОЛОГИЧЕСКИ ВАЖНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ОРГАНО-СМЕКТИТОВЫХ КОМПЛЕКСОВ В ПОЧВЕ

К.Г. Гиниятуллин, А.А. Шинкарёв (мл), Г.А. Кринари, А.А. Шинкарёв, Т.З. Лыгина
Казанский государственный университет, ЦНИИГеолнеруд, Россия, Казань,
Ginijatullin@mail.ru.

В связи с климатическими изменениями и загрязнением окружающей среды к одним из наиболее важных исследовательских приоритетов в области почвоведения стали относить разработку эффективных способов секвестрации органического углерода почвами и использования их для утилизации отходов [3].

В соответствии с «матричным» характером организации гумуса в почве большая часть органического вещества (ОВ) с разной степенью сроства связана с минеральными поверхностями. Если связывание ОВ на внешних поверхностях минеральных частиц не вызывает сомнения, то участие внутренних поверхностей межслоевых промежутков глинистых минералов с лабильной кристаллической структурой является предметом дискуссий. Возможность такого специфического связывания даже для части ОВ предполагает наличие в любой смектитсодержащей породе вакантных компартментов, способных к необратимой фиксации природных или техногенных ОВ, емкость которых будет определяться особенностями ее минералогического состава. Решение этого вопроса имеет большое прикладное значение, поскольку с ним связано лучшее понимание механизмов фиксации почвами, как природных ОВ, так и разного рода ксенобиотиков. Задача сводится к поиску экспериментальных свидетельств того, что органо-смектитовые композиции действительно могут формироваться в природных процессах. Ниже обсуждаются результаты экспериментов моделирующих трансформацию типичной по составу для почвообразующих пород Татарстана «лингуловой глины» ($P_2kz_1^1$) при взаимодействии ее с разлагающимися растительными остатками в биологически активной среде.

В течение 3 лет в лабораторных условиях инкубировали смесь глинистой породы и речного песка (1:10) с измельченными растительными остатками в условиях, обычных для протекания дернового процесса почвообразования. Эксперимент проводился в вариантах с постоянной влажностью и при периодическом мягком высушивании с последующим увлажнением до исходного состояния. Методика исследований базировалась на рентгеновской дифрактометрии ориентированных препаратов, дополненной адсорбционно-люминесцентным и термическим анализами в комплексе с хромато-масс-спектрометрией ОВ и элементным органическим анализом. Фракция <2,5 мкм выделялась методом отмучивания устойчивой суспензии после обработки образцов 1 моль/л CH_3COOH (или 0,1 моль/л H_2SO_4), отмывки водой с последующей многократной обработкой в течение 7-10 дней H_2O_2 (30%) при комнатной температуре.

Анализ дифракционных спектров (рис. 1) показывает значительное уменьшение интенсивности и уширение первого базального рефлекса, и его смещение в сторону меньших межплоскостных расстояний, слабее выраженное для образца $O_{(C)}$. После насыщения этиленгликолем этот максимум уширяется ещё больше и превращается для образца $O_{(B)}$ в широкое плато, ограниченное величиной межплоскостных расстояний в интервале значений от 14,5 Å (не разбухающий в этиленгликоле «вермикулитовый» пакет) до 17,9 Å, превосходящего толщину пакета смектита с этиленгликолем 16,8 Å. На остальных участках спектры всех образцов совпадают практически полностью. С использованием описанной ранее методики [1], была проведена приближенная оценка концентрации для двух условно выделенных фаз: «смектитовой» - с высоким

содержанием $\sim 14 \text{ \AA}$ разбухающих в этиленгликоле пакетов и «слюдающей» - с преобладанием не разбухающих в этиленгликоле 10 \AA пакетов.

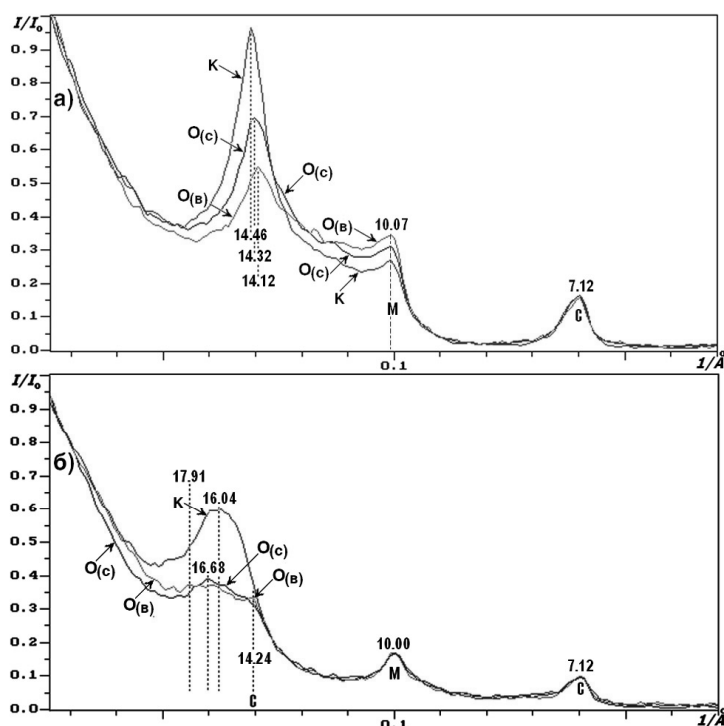


Рис. 1. Фрагмент дифракционных спектров базальных отражений фракции $< 2,5 \text{ мкм}$ воздушно-сухих (а) и насыщенных этиленгликолем (б) образцов в экспериментах с декальцинированной лингуловой глиной: К – исходный декальцинированный образец (контроль); O(в) – после инкубация с разлагающимися растительными остатками при постоянной влажности (60% от капиллярной влагоемкости); O(с) – после инкубация с разлагающимися растительными остатками при периодическом высушивании.

Была обнаружена четкая тенденция уменьшения относительной концентрации «сметитовых» пакетов в составе смешанослойных фаз в результате инкубации лингуловой глины с растительными остатками, особенно при постоянной влажности (рис. 2). Однако относительное содержание смектитовых пакетов в иле, полученное по методу АЛА (которое эквивалентно величине обменной емкости образца в $\text{мг} \cdot \text{экв}$), составляет 32 усл. % в исходной породе и 27 усл. %, во всех вариантах опыта. Налицо явное несоответствие между результатами, полученными двумя методами. По результатам определения ОЕ глин с использованием органических катионов смектитовые межслои илистой компоненты исходной породы в процессе

инкубации с разлагающимися растительными остатками почти полностью сохраняются. Следовательно, результаты, полученные с использованием рентгеновской дифрактометрии ориентированных препаратов, свидетельствуют, что в процессе модельного эксперимента значительная часть лабильных пакетов по каким то причинам перестает делать вклад в рентгеновскую дифракцию. Используемая при пробоподготовке достаточно жесткая обработка H_2O_2 не удаляет полностью ОВ как из исходной породе, так и из образцов взаимодействовавших с ОВ. Известно, что обработка перекисью водорода в самом лучшем случае обеспечивает только 85-96% удаление ОВ из почвенных образцов [3]. Те же авторы полагают, что устойчивые к этой обработке органические компоненты присутствуют в межпакетных и межслоевых промежутках смектитов. Тогда вполне логично объяснить несоответствие результатов рентгендифрактометрии и АЛА прежде всего тем, что молекулы ОВ, образующиеся при разложении растительных остатков, которые могут быть самой разной формы и размера проникают в межслоевое пространство глинистых минералов с лабильной кристаллической структурой и 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. Элементным органическим анализом было показано, что ил, выделенный из изучаемых препаратов, действительно содержит

достаточно значительное количество остаточного органического углерода. Исходная лингуловая глина содержит 1 % углерода (остаточного ископаемого ОВ), образец О_(с) 2,6 % и О_(в) 2,2 % углерода. Применением методов термического анализа и масс-спектрометрии показано, что ОВ имеет чрезвычайно гетерогенную природу.

Обращает внимание, что образцы, которые в ходе эксперимента подвергались периодическому высушиванию О_(с), занимают промежуточное положение по содержанию «сметитов» по данным рентгеновского анализа при большем содержании самого ОВ. Объясняется это, скорее всего, тем, что периодическое высушивание-увлажнение полученных органо-глинистых комплексов обеспечивает определенную степень упорядочивания межслоевого пространства и происходит этот процесс непосредственно в ходе взаимодействия ОВ с глинами, а не в процессе получения ориентированного препарата.

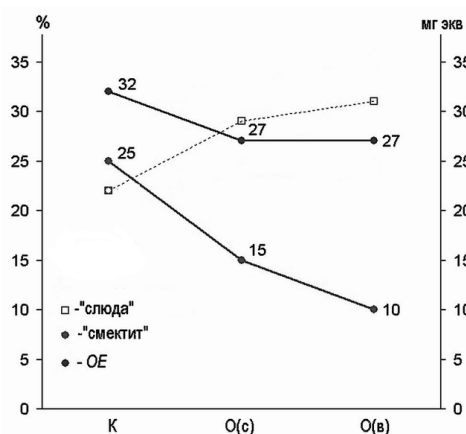


Рис. 2. Результаты рентгенографической оценки содержания условно выделенных фаз во фракции <2,5 мкм «лингуловой глины» (в % от общего содержания смешанослойных фаз) и определения ОЕ по методу АПА (содержание монтмориллонитового комплекса эквивалентно ОЕ).

Полученные результаты позволяют предположить возможность проникновения части ОВ, образующихся при разложении растительных остатков в лабильное межслоевое пространство смешанослойных иллит-сметит глинистых минералов, которое приводит к образованию органо-глинистых композиций характеризующихся частичной рентгеноаморфностью.

Спектр экологических проблем, которые в перспективе могут разрабатываться на основе явления образования органо-сметитовых композитов в природных условиях, представляется чрезвычайно широким, даже если не принимать в расчет высокую каталитическую активность глинистых

минералов с кристаллической решеткой типа 2:1. Это могут быть проблемы любого масштаба – от глобального, до сугубо локального. Например, технологии, обеспечивающие эффективную изоляцию неустойчивых органических продуктов в межслоевых и межпакетных промежутках сметитов, фактически будут направлены на уменьшение эмиссии CO₂ в атмосферу. Сам факт взаимодействия межслоевого пространства сметитов с гетерогенным ОВ только при наличии биологической стимуляции открывает принципиальную возможность создания новых биотехнологий, обеспечивающих повышенную специфическую сорбцию бентонитами широкого ряда ксенобиотиков. (Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проекты № 02-04-49981 и № 05-04-49196).

1. Кринари Г.А. Минеральный состав илистой фракции водопрочных агрегатов темно-серой лесной почвы / Г.А. Кринари, А.А. Шинкарев, К.Г. Гиниятуллин // Почвоведение. 2006. № 1. 81-95.
2. Hyeong K., Capuano R.M. The effect of organic matter and the H₂O₂ organic-matter-removal method on the δD of smectite-rich samples / K. Hyeong, R.M. Capuano // Geochim. Cosmochim. Acta. - 2000. - V. 64. - P. 3827–3829.
3. Lal R. Soil science in the era of hydrogen economy and 10 billion people / R. Lal // The future of soil science. – Wageningen, IUSS, 2006. - P. 76-79.]