

**«КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

*Геологический факультет*

*Кафедра минералогии и петрографии*

**ПРОБООТБОР И ПРОБОПОДГОТОВКА  
ОБРАЗЦОВ ПОЧВ  
К РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОМУ  
ФАЗОВОМУ АНАЛИЗУ**

**Методическое пособие**

КАЗАНЬ - 2007

УДК 631.4:552.14

П 78

Печатается по решению  
заседания кафедры минералогии и петрографии  
Казанского государственного университета  
Протокол № 1 от 11.09.2006 г.

Составители:

кандидат геолого-минералогических наук, доцент Г.А. Кринари,  
доктор биологических наук, доцент А.А. Шинкарев  
кандидат биологических наук, доцент К.Г. Гиниятуллин  
кандидат биологических наук, старший преподаватель Л.В. Мельников

Рецензент

доктор геолого-минералогических наук, профессор А.И. Бахтин

**П 78 Пробоотбор и пробоподготовка образцов почв к рентгенографическому фазовому анализу.** – Казань : Казанский государственный университет, 2007. – 30 с.

Методическое пособие посвящено систематизации экспериментального материала касающегося всех стадий подготовки почв к рентгенографическому фазовому анализу – от отбора образцов в поле до получения ориентированных препаратов для регистрации дифракционных спектров на порошковом рентгеновском дифрактометре. Оно предназначено для студентов биолого-почвенного факультета, обучающихся по специальности «почвоведение», при выполнении ими лабораторно-практических работ по дисциплине «минералогия почв». Методическое пособие может быть полезно и студентам геологического факультета при выполнении курсовых и дипломных работ, а также широкому кругу специалистов, занимающихся исследованием минерального состава глинистой компоненты осадочных пород и почв.

УДК 631.4:552.14

© Казанский государственный  
университет, 2007

# Содержание

<b>Введение</b> .....	4
<b>1 Отбор почвенных образцов</b> .....	5
1.1 Отбор по генетическим горизонтам .....	5
1.2 Послойный профильный отбор .....	6
1.1 Отбор смешанных проб .....	7
<b>2 Хранение и предварительная подготовка почвенных образцов</b> .....	9
<b>3 Приготовление порошковых препаратов для определения валового минерального состава проб</b> .....	10
<b>4 Предварительная обработка образцов для выделения и анализа тонкодисперсных минералов</b> .....	12
4.1 Общие замечания .....	12
4.2 Удаление карбонатов .....	14
4.3 Удаление органических компонентов .....	17
<b>5 Выделение тонкодисперсных минералов</b> .....	18
5.1 Общие замечания .....	18
5.2 Приготовление устойчивой суспензии .....	19
5.3 Отделение тонкодисперсной фракции .....	19
<b>6 Приготовление ориентированных препаратов</b> .....	23
<b>7 Специальные методы обработки ориентированных препаратов</b> .....	26
<b>Литература</b> .....	29

## Введение

Спектры рентгеновской дифракции, получаемые методом порошка на современных автоматических дифрактометрах, являются основным и часто единственным источником информации о фазовом составе и реальной структуре поликомпонентных дисперсных кристаллических объектов.

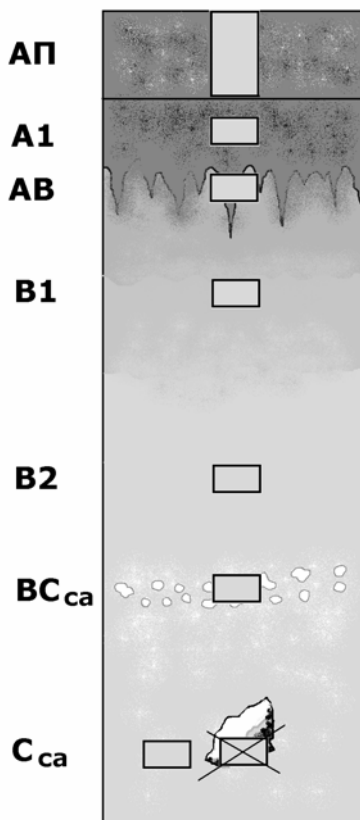
Для минералогии почв и осадочных горных пород рентгенографический фазовый анализ является базовым, особенно при изучении их глинистой компоненты, которая характеризуется низкой степенью кристаллического совершенства, чрезвычайно широким разнообразием элементного состава и структурных особенностей, как индивидуализированных минералов, так и смешанослойных фаз из последовательностей слоёв различного типа. Но без раскрытия именно этих особенностей невозможно установить природу и механизмы природных и техногенных процессов в подобных системах, что крайне необходимо при решении широкого круга прикладных задач. Методы растровой электронной микроскопии, начавшие широко использоваться в последние годы, дали много очень ценной информации, но в силу своей локальности они могут быть эффективны только тогда, когда общий минеральный состав объекта ранее установлен рентгенографией.

Имеющийся опыт изучения тонкодисперсных минералов показал, что никакое совершенство регистрирующей аппаратуры не может обеспечить получения качественных экспериментальных данных без соблюдения определённых и достаточно жестких правил отбора исходного материала, пробоподготовки и изготовления дифрактометрических препаратов. Однако их детального описания в каком-либо одном опубликованном источнике пока нет. Это побудило авторов обобщить имеющийся у них материал, как собственный, так и литературный, в настоящем методическом пособии.

# 1. Отбор почвенных образцов

## 1.1. Отбор по генетическим горизонтам

Образцы почв по генетическим горизонтам берут из разрезов, заложенных в наиболее характерных местах и так, чтобы данная почва была типична для максимальной части исследуемой территории. Разрезы не должны закладываться вблизи дорог, рядом с обочинами канав, в микропонижениях, нетипичных для изучаемой территории, а также вблизи мест, где проводились земляные работы.



**Рис. 1.** Схема отбора почвенных образцов по генетическим горизонтам

Образцы из иллювиальных горизонтов (солонцового, иллювиально-карбонатного, иллювиально-гумусового, иллювиально-железистого и т. д.) берут не из середины, а из наиболее уплотненной части. Оптимальная техника взятия образцов заключается в вырезании из намеченных участков стенки разреза широким ножом небольших параллелепипедов (кирпичиков) размером  $\sim 10 \times 10$  см, переносе почвы на совок и далее в хлопчатобумажный или полиэтиленовый мешок.

К пробоотбору приступают только после того как определено количество образцов, намечены места их взятия, сделаны необходимые записи в полевой журнал и подготовлены этикетки для каждого образца, с обязательным указа-

Схема взятия почвенных образцов по генетическим горизонтам приведена на рис. 1.

В среднем из разреза глубиной около 2 м берут 5—6 образцов массой 400-500 г. Образцы обычно отбирают с зачищенной лицевой стенки разреза, в специальных целях — по трем стенкам разреза. Чтобы исключить загрязнение стенки разреза осыпающейся почвой, отбор образцов производится последовательно, начиная снизу. Мощность слоя, из которого берут образец, должна быть не более 10 см. Если мощность горизонта менее 10 см, образцы почвы берут почти на всю его мощность. Из пахотного горизонта берется один образец на всю его мощность. Образцы из

иллювиальных горизонтов (солонцового, иллювиально-карбонатного, иллювиально-гумусового,

нием населенного пункта, номера разреза, названия почвы, горизонта, глубины взятия образца и даты.

## 1.2. Послойный профильный отбор

Особенность этого способа заключается в том, что почвенные образцы отбирают не из середины генетических горизонтов, как обычно, а по всей толще профиля, послойно через каждые 10 см (или даже 5 см), учитывая при этом генетические горизонты.

При определении минералогического состава для обычных целей диагностики почв или при изучении тонких особенностей строения и свойств отдельных минеральных фаз в почве такой способ пробоотбора не обеспечивает каких либо принципиальных преимуществ, по сравнению с традиционным. Эти преимущества, однако, становятся очень существенными, если исследования проводятся с целью установления механизмов биокосного структурно-вещественного преобразования минералов в конкретных почвенных условиях.

Понятно, что максимально подробное изучение почвенного профиля увеличивает затраты времени и средств на проведение исследований, поэтому послойный отбор целесообразно ограничить гумусовой частью профиля. Необходимость же этих исследований диктуется тем, что процессы трансформации минералов в гумусовом профиле почв обсуждаются, главным образом, на уровне гипотез, а их механизмы в большинстве случаев вообще неизвестны. В качестве примера продуктивности послойного профильного отбора образцов можно сослаться на нашу работу по исследованию минералогического состава водопрочных агрегатов в гумусовом профиле темно-серой лесной почвы (*Кринари с соавт., 2006*). Только достаточно дробное (через 10 см) исследование гумусового профиля позволило установить, что в верхней и нижней части одного и того же гумусово-аккумулятивного горизонта протекают существенно различные процессы трансформации глинистых минералов и агрегации твердых фаз. При погоризонтном изучении профиля эти результаты невозможно было бы получить вообще.

Кроме очевидного увеличения информативности максимально дробное изучение гумусовых профилей способствует и повышению достоверности результатов исследований. Последнее обусловлено не только тем, что при использовании послойного отбора исключается субъективная для каждого исследователя разбивка профиля на горизонты. Уменьшение расстояния между соседними точками в профиле снижает разброс значений между ними. При этом повышается надежность определения изучаемого показателя в конкрет-

ном слое, поскольку его всегда можно проверить по соседним слоям. Таким образом, используя достаточную дискретность отбора, можно уверенно проследить даже небольшие изменения свойств в почвенном профиле.

### **1.3. Отбор смешанных проб**

Даже в пределах участка, ограничивающего классификационную единицу наиболее низкого таксономического ранга, почвенные свойства могут заметно варьировать. Хотя вариабельность тех или иных свойств гумусовых горизонтов не обязательно будет обусловлена вариабельностью минералогического состава, однако при изучении почв на достаточно больших участках необходима уверенность в том, что исследуемый объект является представительным. В таких случаях необходимо отбирать смешанные образцы.

Специальные требования к отбору смешанных почвенных образцов для минералогического анализа не разрабатывались. При планировании и выполнении этой работы целесообразно придерживаться, в общих чертах, той последовательности действий, которая давно используется в практике агрохимических обследований. Отбору смешанных почвенных образцов предшествует нанесение на картографическую основу сетки элементарных участков - наименьших площадей, которые можно охарактеризовать одной объединенной (смешанной) пробой почвы. В зависимости от конкретной исследовательской задачи сравнительная характеристика участков может преследовать различные цели. Например, при сравнении особенностей минералогического состава почв, сформировавшихся на различных породах, исходной основой будут данные крупномасштабного или детального почвенного картирования. В этом случае элементарные участки (или участок) будут вписываться в почвенный контур. Если исследуется отражение в минералогическом составе взаимодействия почвообразовательных и геоморфологических процессов (денудация, разнообразия местоположения и дренажных характеристик и т.д.), то границы элементарных участков будут наноситься, также и с учетом горизонталей. Последние исследования показывают, что использование почв в земледелии (особенно при орошении) может приводить к существенным трансформациям тонкодисперсных минералов. Для такого рода исследований пробоотбор планируется с учетом размещения севооборотов и может проводиться в полном соответствии с нормативными материалами, регламентирующими отбор смешанных проб при проведении агрохимических обследований.

После нанесения границ элементарных участков на картографическую основу в пределах каждого из них прокладывают маршрутный ход. В преде-

лах каждого элементарного участка индивидуальные образцы отбирают равномерно по маршрутному ходу через равные интервалы. Если предполагается анализировать только гумусово-аккумулятивный (пахотный) горизонт то точечные пробы отбирают тростевым буром, например, БП-25-15 (рис. 2). На пахотных почвах точечные пробы отбирают на всю глубину пахотного слоя (Апах), на участках с естественной растительностью – на глубину гумусово-аккумулятивного горизонта (А1), но обычно не глубже 10 см. Точечные пробы нельзя отбирать вблизи дорог, канав, со дна развальных борозд и на участках с нарушенным почвенным покровом.



Рис. 2. Тростевой бур

Формально, число индивидуальных проб для составления смешанной пробы должно устанавливаться с учетом коэффициента вариации изучаемого признака и необходимой точности определения. Однако, данные по варибельности результатов рентгеновского фазового анализа в пределах типичных для той или иной зоны почвенных контуров в литературе отсутствуют. Поэтому при определении максимального размера элементарных участков, минимального количества точечных проб для составления смешанной пробы и выборе способа прокладки маршрутных ходов желательно придерживаться рекомендаций, содержащихся в нормативно-технических документах по стандартизации в области агрохимии\* и охраны природы и рационального природопользования\*\*.

**Оборудование и материалы:**

- *картографические материалы (масштаб 1:10 000 - 1:5 000);*
- *лопаты ЛКО и ЛСП;*
- *бур тростевой;*
- *полотняные мешочки, полиэтиленовые пакеты.*

---

\* ГОСТ 28168-89 Почвы. Отбор проб (устанавливает требования к отбору проб с пахотных земель, почв сенокосов, пастбищ, лесных питомников при агрохимическом обследовании).

\*\* ГОСТ 17.4.3.01-83 Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб (устанавливает требования к отбору проб почвы при общих и локальных загрязнениях).



## 2. Хранение и предварительная подготовка почвенных образцов

Согласно рекомендациям Международной организации по стандартизации\* после отбора почвенных образцов с исходной массой не менее 0,5 кг они по возможности быстрее должны быть привезены в лабораторию и высушены. При высушивании почву рассыпают слоем не толще 15 мм, разрушив комки размером более 15 мм. Высушивание может проводиться на открытом воздухе при обычной температуре, либо в сушильном шкафу при подогреве не выше 40 °С до тех пор, пока потеря массы образца почвы перестанет превышать 5% за 24 ч. Образцы в воздушно-сухом состоянии должны храниться в обычных комнатных условиях при минимальных колебаниях температуры и влажности, закрытыми от света.

Собственно объектом анализа является фракция мелкозема. По принятому в России стандарту эта фракция отделяется при помощи сита с диаметром отверстий 1-2 мм\*\*. По стандарту ISO в анализ идет фракция частиц размером менее 2 мм. Крупные корни и все минеральные частицы диаметром более 2 мм, должны быть удалены из образцов при подготовке его к анализу.

Процедура отделения фракции почвенных частиц <2 мм проводится в несколько стадий. Сначала отбираются пинцетом крупные корни и минеральные фрагменты (включения, новообразования). При этом они по возможности очищаются от прилипшего к ним мелкозема. Оставшийся материал небольшими порциями растирается осторожно, чтобы свести к минимуму возможность нарушения целостности грубых минеральных частиц и просеивается через сито с размером отверстий 2 мм. Операция повторяется до тех пор, пока на сите не останутся твердые минеральные обломки, после чего фракция мелкозема гомогенизируется, переносится в полиэтиленовый пакет, который затем помещается в картонную коробку или пластмассовый контейнер. Вес фракции грубых частиц в процентах от веса исходного почвенного образца в воздушно-сухом состоянии определяется после промывания на сите и высушивания. Если ее исследование представляет самостоятельный интерес, она может храниться вместе с основной пробой. Все образцы снабжают этикетками.

---

\* ISO 11464. 1994. Soil Quality – Pretreatment of samples for physico-chemical analysis ([www.iso.ch](http://www.iso.ch)).

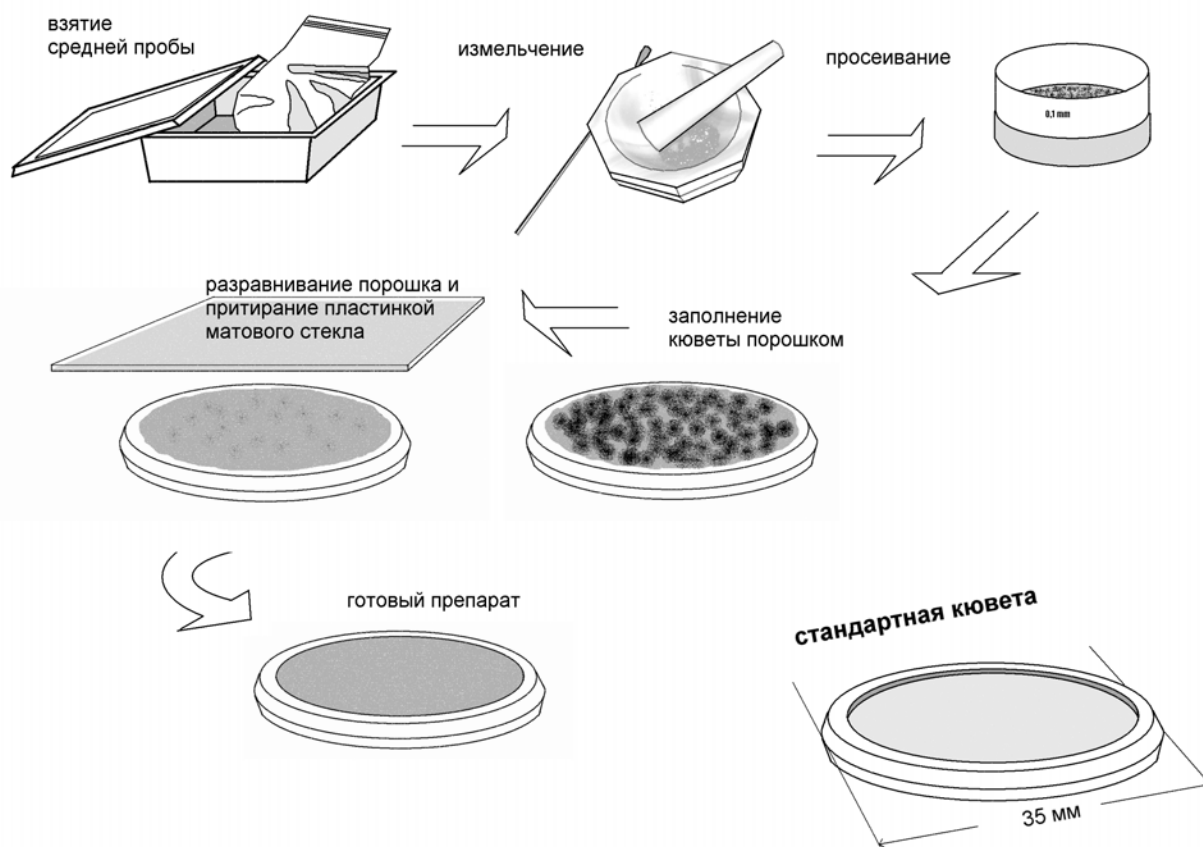
\*\* ГОСТ 29269-91. Общие требования к проведению анализов (устанавливает общие требования к проведению анализов почв).

### Оборудование:

- сушильный шкаф;
- фарфоровая ступка и пестик с резиновым наконечником;
- сито с диаметром отверстий 2 мм;
- полиэтиленовые пакеты, пластмассовые контейнеры.

## 3. Приготовление порошковых препаратов для определения валового минерального состава проб

Для съемки на порошковом дифрактометре с геометрией Брегга-Брентано используется плоский препарат, обеспечивающий фокусировку рентгеновского луча на входную щель детектора. Он представляет собой порошок с идеально ровной и плоской поверхностью. Последовательность операций приготовления порошкового препарата представлена на рис. 3.



**Рис. 3.** Последовательность операций приготовления порошкового препарата

Тщательно перемешанный почвенный образец, пропущенный через сито с размером отверстий 2 мм (см. главу 2), распределяют на листе кальки, развернутый на ровной поверхности слоем не более 1 см и отбирают пробу для анализа не менее, чем из пяти мест. Среднюю пробу в количестве 1,5-2 г растирают с дистиллированной водой, лучше со спиртом, в агатовой ступке. (Сухое растирание проб недопустимо!) Смесь пропускают через сито с размером отверстий 0,1 – 0,05 мм. Повторяют операцию растирания оставшейся на сите почвы необходимое число раз, затем просеянную через сито почву тщательно перемешивают. Полученный порошок не должен содержать видимых глазом минеральных частиц.

Затем материал переносят в специальную кювету, которая в зависимости от исследовательских целей может иметь различную форму и изготавливаться из различных материалов. В большинстве современных дифрактометров используется кювета, изготовленная из кварцевого стекла. Она имеет размеры ~ 5 мм в высоту и ~ 35 мм в диаметре. После заполнения кюветы порошок выравнивают пластиной из матового стекла, чтобы поверхность порошка была ровной и совпадала с верхним краем кюветы.

Прижатие образца стеклом часто вызывает текстурирование порошка, т.е. преимущественную ориентировку кристаллитов по плоскостям спайности, которая приводит к искажению на дифрактограмме соотношения интенсивностей отражений от разных плоскостей. При количественном анализе, основанном на измерении интегральных интенсивностей отражений, такое явление не допустимо. Существуют специальные способы для устранения текстуры, однако наиболее простым является легкое прижатие поверхности порошка грубой наждачной бумагой. Отметим попутно, что проведение вполне корректного количественного определения минерального состава таких поликомпонентных объектов как почвы и горные породы является очень сложной задачей и требует привлечения данных ИК-спектроскопии и полного химического анализа. Пока она реализована только компанией «Шеврон», являющейся владельцем соответствующего программного пакета. Использование для этих целей программного обеспечения серийных дифрактометров может приводить к грубым ошибкам.

В тех случаях, когда достаточна приближенная оценка минерального состава и не требуется вращения образца в своей плоскости, лучше готовить препарат притиранием пасты из порошка с этиленгликолем в виде пластилина на матовую поверхность стеклянной пластины, которая, если этиленгликоль не используется, предварительно смазывается тонкой пленкой вазелина. Это обеспечивает более высокую плотность препарата, соответственно и более высокую интенсивность дифракции. Размер слоя порошка на подложке

должен быть не менее 25×25 мм, а его поверхность - абсолютно ровной и блестящей.

#### **Оборудование:**

- агатовая ступка и пестик;
- сито с диаметром отверстий 0.1 мм;
- стандартная кварцевая кювета диаметром ~ 35 мм;
- пластина из матового стекла.

## **4. Предварительная обработка образцов для выделения и анализа тонкодисперсных минералов**

### **4.1. Общие замечания**

Различные варианты выделения глинистой фракции из горных пород и почв в общих чертах подобны и основаны на комбинации методических приемов, используемых в отечественной и зарубежной практике гранулометрического анализа. Однако, применительно к целям рентгеновского фазового анализа, в этой части пробоподготовки почвенных образцов появляется ряд специфичных трудностей, вызванных необходимостью максимально сохранить кристаллическую структуру глинистых фаз. Подходы, с помощью которых исследователи пытаются преодолеть эти трудности, весьма индивидуальны и универсальной методики пока не предложено. Ни один из них не обеспечивает полный отказ от механического - ручного оттирания глинистых частиц от поверхности более крупных обломков, что осуществляется в фарфоровой чашке резиновым пестиком. Образец при этом должен иметь консистенцию пасты. Глинистая суспензия периодически удаляется дистиллированной водой и накапливается. Можно использовать выпускавшуюся ранее серийно установку УОЛП-12 или её аналоги, где дезинтеграция осуществляется за счёт эффекта кавитации. В стеклянный стакан с разбавленной суспензией опускается открытый снизу резиновый цилиндр, боковая поверхность которого имеет круглые отверстия диаметром 2 мм. Он приводится в быстрое вращение вокруг своей вертикальной оси, что вызывает циркуляцию суспензии через отверстия. Любые другие механические воздействия на образец, включая обработку ультразвуком с помощью генераторов серии УЗДН, могут частично разрушать кристаллическую структуру глинистых минералов.

Главное требование при подготовке почвенного образца к гранулометрическому анализу заключается в максимально полной его дезагрегации до первичных - элементарных почвенных частиц. Последние так и определяются -

минеральные, органо-минеральные и органические частицы различной природы, не поддающиеся общепринятым методам дезагрегации. Для получения устойчивых почвенных суспензий используются щелочные диспергирующие агенты, такие как пирофосфат натрия ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) или смесь гексаметафосфата натрия ( $\text{NaPO}_3$ )<sub>6</sub> и соды. Однако в пробоподготовке на пути к приготовлению ориентированных препаратов от использования реагентов, переводящих глинистые минералы в Na-форму, лучше отказаться, поскольку это чревато потерей полезной информации, получаемой при съемке. Отсюда повышаются требования к полноте удаления из почвы солей, способных вызвать коагуляцию суспензии.

Требование полноты дезагрегации обуславливает необходимость удаления из почвенного образца минеральных и органических цементирующих компонентов. На этом этапе становится необходимым химическое воздействие на некоторые минеральные и органические фазы.

Неорганические соединения, цементирующие минеральные частицы в почвах и осадочных горных породах представлены в основном труднорастворимыми солями (преимущественно карбонатами: кальцитом и доломитом), оксидами (гидроксидами) железа и алюминия, гипсом и легкорастворимыми солями. Удаление легкорастворимых солей не представляет особых трудностей и достигается многократным промыванием. Удаление гипса проводится раствором  $\text{MgCl}_2$  или  $\text{NaCl}$ . Что касается труднорастворимых компонентов, то специальная операция удаления из почвы аморфных окислов железа при подготовке к гранулометрическому анализу осуществляется лишь для очень немногих почв, обычно применением реактива Тамма. Обязательной процедурой пробоподготовки является только удаление карбонатов.

Для разрушения и удаления карбонатов по международному стандарту\* используется достаточно жесткая обработка 1,0 моль/л  $\text{HCl}$  на водяной бане при 80 °С в течение не более 15 мин с последующей сразу же отмывкой образца и контролируемой рН-метром нейтрализацией суспензии раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Реакцию проводят непосредственно в стакане центрифуги, что позволяет быстро освободиться от избытка кислоты. Этот метод можно рекомендовать в том случае, если образец цементируется доломитом, сидеритом или аморфным  $\text{SiO}_2$ . В отечественной практике гранулометрического анализа почв используется более мягкая операция - последовательная обработка образца сначала 0,2 моль/л, а затем 0,05 моль/л  $\text{HCl}$  (*Вадюнина, Корчагина, 1986*). Однако эта операция допустима только в том случае, если не планирую-

---

\* ISO 11277. 1998. Soil Quality – Determination of particle size distribution in mineral soil material – Method by sieving and sedimentation ([www.iso.ch](http://www.iso.ch))

ется дальнейшее выделение и изучение глинистой компоненты. При длительном воздействии HCl любой концентрации глинистые минералы, содержащие железо, частично деградируют. При подготовке рыхлых и слабосцементированных песчано-алевритовых пород к минералогическому анализу для удаления карбонатного цемента, наряду с растворами HCl, используют также 5-7% уксусную кислоту (Кашик, 1985). Для силикатных слоев глинистых минералов, содержащих железо, эта обработка представляется наиболее щадящим способом удаления карбонатов, по сравнению с обработкой 1,0 моль/л HCl (для уксусной кислоты  $pK_a = 4,75$ , против  $pK_a = -7$ , для HCl). Поэтому есть все основания выбрать обработку 1 моль/л  $CH_3COOH$ , как наиболее предпочтительную. В присутствии доломита может быть использована 1 моль/л  $HCOOH$ , (для муравьиной кислоты  $pK_a = 3,75$ ).

Удаление органического вещества исчерпывающей обработкой 30% перекисью водорода является в настоящее время общепринятой процедурой при подготовке тонкодисперсных минералов почв к фазовому рентгеновскому анализу (Kunz, Dixon, 1982). Вариации в способах включают различия в температуре и pH реакционной смеси (Hyeong, Capuano, 2000; Hwang, Cutright, 2002; Pennell et al., 1992) и если судить по полноте удаления из образцов органического углерода, то многократная обработка концентрированной  $H_2O_2$  при комнатной температуре представляется наиболее эффективной. Удаление органических компонентов  $H_2O_2$  завершает процесс химической обработки образца и чаще всего уже на стадии отмыывания образца от  $H_2O_2$  удается получить устойчивую суспензию, пригодную для отделения глинистой компоненты.

## 4.2. Удаление карбонатов

Тщательно перемешанный почвенный образец, пропущенный через сито с размером отверстий 2 мм (см. главу 2), распределяют на листе кальки, развернутый на ровной поверхности слоем не более 1 см и отбирают пробу для анализа не менее, чем из пяти мест. От величины навески зависит расход реактивов. Приблизительно, минимальную величину навески можно рассчитать исходя из того, что для уверенного получения 2-3-х ориентированных препаратов из образца почвы тяжелосуглинистого гранулометрического состава обычно бывает достаточно навески в 2-3 г. Для почв более легкого гранулометрического состава навеска должна быть увеличена примерно пропорционально уменьшению содержания физической глины (табл. 1). Следовательно, величина средней пробы в зависимости от гранулометрического состава почвы может составлять от 2 г до 10-15 г.

Для приблизительной диагностики гранулометрического состава используется общепринятый тест на пластичность мелкозема. Пластичность определяют, разминая пальцами образец, скатывая его в виде шнура или шарика и пытаясь согнуть шнур или сплющить шарик. Для этого, берут 3-4 г исходной (необработанной) почвы, увлажняют до состояния густой пасты. Хорошо размятую и перемешанную в руках почву раскатывают на ладони в шнур толщиной около 3 мм и затем сворачивают в кольцо диаметром примерно в 3 см. В зависимости от гранулометрического состава почвы шнур при скатывании принимает различный вид (табл. 2).

*Таблица 1*

Разделение почв по гранулометрическому составу

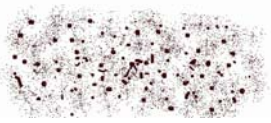





Гранулометрический состав	Содержание частиц (<0,01 мм), %	Гранулометрический состав	Содержание частиц (<0,01 мм), %
Тяжелая глина	>80	Легкий суглинок	20-30
Средняя глина	65-80	Супесь	10-20
Легкая глина	50-65	Связный песок	5-10
Тяжелый суглинок	40-50	Рыхлый песок	0-5
Средний суглинок	30-40		

Для удаления карбонатов используется обработка уксусной кислотой. Навеску почвы, взятую на технических весах, помещают в химический стакан объемом 500-1000 мл и заливают 1 моль/л  $C_2H_5OON$  при соотношении почва:раствор 1:50-1:100. Тщательно перемешивают содержимое стеклянной палочкой, накрывают стакан часовым стеклом и оставляют на ночь. Осторожно сливают раствор над осадком и при помощи универсальной индикаторной бумаги определяют его рН. Если величина рН изменилась к нейтральным значениям, то к осадку приливают свежую порцию кислотного раствора. Операция может занять несколько суток и ее повторяют до тех пор, пока рН раствора над осадком, через 6-10 часов после добавления свежей порции раствора, останется неизменным. Затем 2-3 раза отмывают осадок дистиллированной водой. Если суспензия хорошо оседает, то надосадочную жидкость можно просто осторожно слить после предварительного отстаивания. Если наблюдаются признаки пептизации тонкодисперсных частиц, то осадок отде-

ляют центрифугированием. Обычно для этого бывает достаточно 30-40 мин при скорости вращения ротора 1500 об/мин. Операция выполняется на большой лабораторной центрифуге, оборудованной ротором с подвесными стальными стаканами, объемом 500 мл. Обработка муравьиной кислотой осуществляется с помощью аналогичных процедур.

Таблица 2

Морфология образцов почв при испытании

Гранулометрический состав	Поведение почвенной пасты	Гранулометрический состав	Поведение почвенной пасты
ПЕСОК	 <p><b>непластичный:</b> скатать шарик или шнур не удастся</p>	СРЕДНИЙ СУГЛИНОК	 <p><b>среднепластичный:</b> скатывается в шнур толщиной в 2-3 мм, который ломается при дальнейшем раскатывании или трескается при сгибании</p>
СУПЕСЬ	 <p><b>очень слабопластичный:</b> скатывается в непрочный шарик, не скатывается в шнур, при сдавливании между пальцами формируются чечевицеобразные лепешки</p>	ТЯЖЕЛЫЙ СУГЛИНОК	 <p><b>очень пластичный:</b> скатывается в тонкий (менее 2 мм) шнур, который надламывается при сгибании его в кольцо диаметром в 2-3 см</p>
ЛЕГКИЙ СУГЛИНОК	 <p><b>слабопластичный:</b> скатывается в короткие толстые цилиндрики, которые трескаются при сгибании</p>	ГЛИНА	 <p><b>высокопластичный:</b> скатывается в длинный тонкий (диаметр менее 2 мм) шнур, который сгибается в кольцо диаметром 2-3 см без нарушения его сплошности</p>



### 4.3. Удаление органических компонентов

К осадку в стеклянном стакане приливают концентрированную (30%) перекись водорода. Если осадок отделялся центрифугированием, то его переносят в стеклянный стакан порциями  $H_2O_2$ . Рекомендуемое соотношение почва:раствор составляет 1:25 – для малогумусных (светлоокрашенных) образцов почв и 1:50 - для высокогумусных (темноокрашенных) образцов почв. Перемешивают стеклянной палочкой и добавляют в случае необходимости несколько капель этанола, чтобы не допускать неконтролируемого бурного вспенивания реакционной смеси. Накрывают часовым стеклом и оставляют на ночь. Разложение органических компонентов проводят при комнатной температуре. Операция сжигания органических веществ (эффективность операции обычно не превышает 85-90% потери органического углерода от его исходного содержания) может занимать от 5 до 15 суток и характеризуется постепенным исчезновением сероватой окраски почвенного образца и прекращением значительного выделения газов. При обработке почв с содержанием гумуса больше 5-6 % рекомендуется дополнительно добавлять свежие порции концентрированной  $H_2O_2$  с периодичностью в 3-5 дней. После сжигания органических компонентов отделяют раствор реагента центрифугированием и освобождаются от остатков перекиси водорода, неоднократно промывая осадок почвы в больших центрифужных стаканах свежими порциями дистиллированной воды. Надосадочную жидкость отделяют центрифугированием в течение 1-2 ч при 2500-3000 об/мин.

Аналогичную последовательность процедур можно использовать и для удаления остатка углеводов из предварительно экстрагированных образцов осадочных горных пород, содержавших нефть.

#### **Оборудование:**

- *технические весы;*
- *большая лабораторная центрифуга, оборудованная ротором с подвесными стальными стаканами;*
- *химические стаканы объемом 500-1000 мл;*
- *большие часовые стекла;*
- *стеклянные палочки;*
- *промывалка.*

#### **Реактивы:**

- *универсальная индикаторная бумага;*
- *уксусная кислота (1 моль/л);*
- *перекись водорода (30%);*
- *этанол*

## 5. Выделение тонкодисперсных минералов

### 5.1 Общие замечания

Принято считать, что в тонкодисперсной составляющей почв преобладают глинистые минералы - силикаты и алюмосиликаты со слоистой или псевдослоистой структурой. Они характеризуются, прежде всего, малым размером своих частиц. Фракции частиц выделяются по скорости их осаждения в воде, и если главной задачей рентгенографического анализа ставится характеристика глинистой компоненты почвы, то необходимо уточнить размеры самих частиц. С другой стороны, любой минеральный материал, диспергированный природными процессами на частицы примерно того же размера, будет считаться тонкодисперсным. В этом случае опять появляется необходимость в первую очередь определить верхний предел размера выделяемых из почвы частиц с оптимальным соотношением глинистых и не глинистых минеральных фаз.

Таблица 3

Классификация частиц мелкозема в грунтоведении и почвоведении

В грунтоведении и инженерной геологии		В почвоведении	
Наименование фракций	Диаметр частиц, мм	Диаметр частиц, мм	Наименование фракций
Песок крупный	3-1	1-0,5	Песок крупный Песок средний Песок мелкий
Песок средний	1-0,5		
Песок мелкий	0,5-0,25		
Песок пылеватый	0,25-0,05		
Пыль	0,05-0,01	0,05-0,01	Пыль крупная Пыль средняя Пыль мелкая
Ил	0,01-0,005	0,01-0,005	
Глина грубая	0,005-0,0002	0,005-0,001	
Глина тонкая	<0,0002	0,001-0,0005	Ил грубый
		0,0005-0,0001	Ил тонкий
		<0,0001	Коллоиды

В грунтоведении и инженерной геологии глинистыми (т.е. тонкодисперсными) считаются частицы с эффективным диаметром  $<0,005$  мм, в отечественном почвоведении тонкодисперсной принято считать фракцию ила - частицы с эффективным диаметром  $<0,001$  мм (табл. 3). По международному стандарту определения гранулометрического состава почв, в качестве наиболее дисперсной, выделяется фракция частиц с эффективным диаметром  $<0,002$  мм. Эта фракция четко определяется как глина ("clay"). Наконец, следует учитывать, что некоторые слоистые силикаты, например, хлорит, каолинит и др. могут быть приурочены в некоторых почвах уже не к тонкодисперс-

ным, а к пылеватым фракциям, тогда как тонкодисперсный кварц и полевые шпаты обычно регистрируются и на дифрактограммах от ориентированных препаратов фракции <0,001 мм. Поэтому в качестве наиболее универсального подхода к характеристике тонкодисперсных минералов почв рекомендуется использовать для приготовления ориентированных препаратов фракцию эффективного диаметра 0,002-0,0025 мм. Эта величина может корректироваться опытным путём в зависимости от специфики конкретных объектов.

## 5.2. Приготовление устойчивой суспензии

Отмытый осадок почвы, прошедший все стадии химической обработки, полностью переносят дистиллированной водой (конечный объем суспензии не должен превышать 200-250 мл) в коническую колбу на 500 мл и встряхивают на ротаторе в течение 2-3 часов при интенсивности 190-200 колебаний в минуту. После встряхивания колба с суспензией оставляется на 2-3 часа. Если по истечении этого времени обнаружилось, что произошла коагуляция образца (коагулят визуально отслаивается от дисперсионной среды), то необходимо опять перенести суспензию в центрифужный стакан и 2-3 раза повторить процедуру отмывания осадка дистиллированной водой, после чего еще раз провести встряхивание суспензии в колбе на ротаторе. Если коагуляция будет наблюдаться и после дополнительной отмывки осадка, то для получения агрегативно устойчивой суспензии, проводят ее подщелачивание, добавляя по каплям 10% NaOH или NH<sub>4</sub>OH до слабощелочной реакции (рН не более 9-9,5).

## 5.3 Отделение тонкодисперсной фракции

Отделение тонкодисперсной фракции необходимого размера (<0,001 мм, <0,002 мм или <0,0025 мм) проводится отбором пробы почвенной суспензии, после расчетной седиментации в столбе жидкости. Скорость седиментации сферических твердых частиц в столбе жидкости описывается формулой Стокса:

$$V = \frac{2}{9} g \cdot r^2 \frac{\rho - \rho_0}{\mu}, \text{ где}$$

$V$  - скорость седиментации частицы в слое жидкости, см/с;

$g$  - ускорение свободного падения (981,56), см/с<sup>2</sup>;

$r$  - радиус частицы, см;

$\rho$  - плотность частицы, г/см<sup>3</sup>;

$\rho_0$  - плотность жидкости, г/см<sup>3</sup>;

$\mu$  - динамическая вязкость жидкости, пуаз.

При грубом допущении, что все почвенные минеральные частицы имеют форму близкую к сферической, одинаковую плотность и ионную оболочку, размер которой пренебрежимо мал по сравнению с диаметром самой частицы, можно предположить, что через некоторое время после взмучивания почвенной суспензии, произойдет распределение частиц в столбе жидкости, соответствующее их размерам. Используя формулу Стокса, можно рассчитать высоту ( $h$ ) верхнего слоя жидкости, в которой через определенное время  $\Delta t$  не останется частиц с радиусом  $>r$  (сидиментирующихся со скоростью  $V_r$ ), как  $h = V_r \cdot \Delta t$ . При этом, необходимо учитывать температуру суспензии, которая будет влиять на скорость седиментации через показатели - вязкость и плотность жидкости. Для отделения илистой фракции необходимо слить верхний слой, отстоявшейся определенное время суспензии, выше расчетной высоты с помощью специального приспособления. Для более полного выделения частиц заданного размера из почвенного образца такую операцию можно провести несколько раз, после добавления порции дистиллированной воды (при необходимости), повторного взмучивания и седиментации частиц.

Плотность минеральных частиц (как усредненную величину) для различных почв можно грубо определить по данным таблицы 4.

Таблица 4

Плотность твердой фазы различных почв, г /см<sup>3</sup> (Шеин с соавт., 2001)

Глубина, см	Легкие почвы всех типов	Подзолистые и серые лесные	Черноземы обыкновенные и тучные	Черноземы южные	Каштановые	Бурые и сероземы	Солонцы
0-10	2,60	-	-	-	-	-	Величины брать по типу той почвы, в зоне которой они залегают
10-20	2,65	2,60	2,40	2,55	2,60	2,65	
20-40	2,65	2,65	2,50	2,60	2,65	2,70	
40-100	2,65	2,70	2,65	2,65	2,70	2,70	
>100	2,65	2,70	2,70	2,70	2,75	2,75	

Таблица 5

Расчет времени и глубины отбора пробы, с использованием электронной таблицы MS Excel.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	Температура суспензии	Плотность воды, в г/см <sup>3</sup>	Вязкость воды, в пуазах	Плотность частиц, в г/см <sup>3</sup>	Диаметр частиц, в мм	Скорость по Стоксу, в см/сек	Высота столба жидкости, см	Время, с	Часов	Минут	Секунд
2	15 °C	0,99913	0,011383	2,60	0,0025	0,000479308	10,0	20863	5	47	43
3	16 °C	0,99897	0,011111	2,60	0,0025	0,000491091	10,0	20363	5	39	22
4	17 °C	0,99880	0,010837	2,60	0,0025	0,000503561	10,0	19859	5	30	58
5	18 °C	0,99862	0,010564	2,60	0,0025	0,000516632	10,0	19356	5	22	36
6	19 °C	0,99843	0,010291	2,60	0,0025	0,0005304	10,0	18854	5	14	13
7	20 °C	0,99823	0,010020	2,60	0,0025	0,000544814	10,0	18355	5	5	54
8	21 °C	0,99802	0,009796	2,60	0,0025	0,000557345	10,0	17942	4	59	2
9	22 °C	0,99780	0,009572	2,60	0,0025	0,000570466	10,0	17530	4	52	9
10	23 °C	0,99756	0,009348	2,60	0,0025	0,000584223	10,0	17117	4	45	16
11	24 °C	0,99732	0,009124	2,60	0,0025	0,000598656	10,0	16704	4	38	24
12	25 °C	0,99707	0,008902	2,60	0,0025	0,000613681	10,0	16295	4	31	35
13	26 °C	0,99681	0,008716	2,60	0,0025	0,000626878	10,0	15952	4	25	52
14	27 °C	0,99654	0,008530	2,60	0,0025	0,000640656	10,0	15609	4	20	9
15	28 °C	0,99626	0,008344	2,60	0,0025	0,000655051	10,0	15266	4	14	25
16	29 °C	0,99597	0,008158	2,60	0,0025	0,000670107	10,0	14923	4	8	42
17	30 °C	0,99567	0,007973	2,60	0,0025	0,000685656	10,0	14585	4	3	4

**Где ( в строке 2):**

Ячейка F2 - алгоритм расчета скорости седиментации частиц диаметром 0,0025 мм (ячейка E2) в воде при температуре 15 °C (строка 2 (ячейка B2 – плотность воды, ячейка C2 вязкость воды) при плотности частиц ρ (ячейка D2) по формуле Стокса в см/сек:

$$=218,12*\text{СТЕПЕНЬ}(E2*0,1/2;2)*((D2-B2)/C2)$$

Ячейка H2 - алгоритм расчета времени седиментации частиц диаметром 0,0025 мм в слое воды h (ячейка G2)

$$=G2/F2$$

Ячейка I2 - алгоритм перевода времени седиментации в целые часы

$$=\text{ЦЕЛОЕ}(H2/3600)$$

Ячейка J2 - алгоритм перевода времени седиментации в целые минуты

$$=\text{ЦЕЛОЕ}((H2-I2*3600)/60)$$

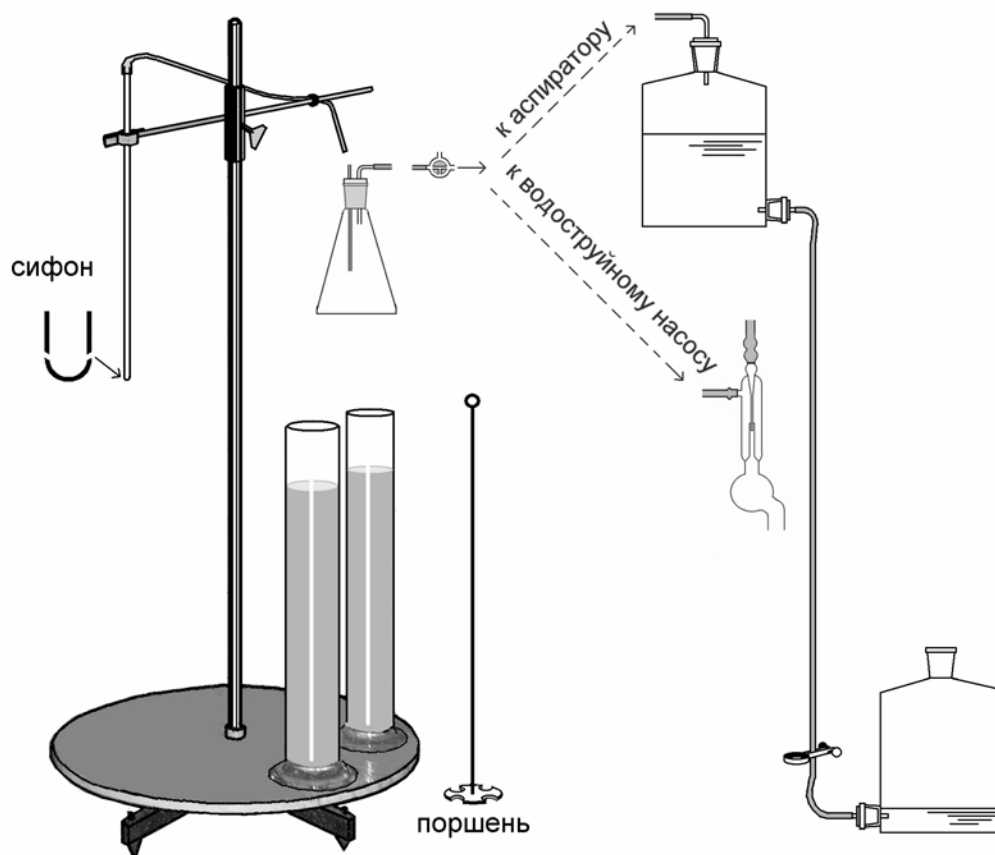
Ячейка K2 - алгоритм перевода времени седиментации в секунды

$$=\text{ЦЕЛОЕ}(H2-I2*3600-J2*60)$$

Расчет времени и глубины отбора пробы, удобно проводить с использованием электронных таблиц созданных в MS Excel. Пример расчетов приве-

ден в таблице 5. Произвольно изменяя глубину сливаемого верхнего слоя суспензии можно подобрать время необходимое для седиментации частиц, исходя из удобства проведения пробоподготовки.

Практически, выделение тонкодисперсной фракции проводят следующим образом. Агрегативноустойчивую суспензию переносят в цилиндр емкостью 500 мл диаметром не менее 6 см и доводят до объема 500 мл. Цилиндр устанавливается на устойчивую подставку, не допускающую случайных колебаний суспензии или на специальную вращающуюся подставку, использующуюся для определения гранулометрического состава почв (рис. 4).



**Рис. 4.** Устройство для выделения тонкодисперсной фракции частиц методом отмучивания устойчивой суспензии

Для отбора суспензии используется специальный сифон, соединенный со сменной приемной колбой силиконовым шлангом через длинный отвод, вставленный в пробку. Короткий отвод через трехходовой кран соединяется либо с аспиратором, либо с водоструйным насосом. Конец сифона запаян, а выше спая на расстоянии 5 мм имеет 4 отверстия, размером 1 мм, направленные под углом кверху для того, чтобы в процессе сливания суспензии не засасывались частицы с глубины, превышающей глубину погружения сифона.

Взмучивают содержимое цилиндра специальным фигурным поршнем (рис. 4) в течении 1 мин, быстрым опусканием поршня до дна и поднятием

его до поверхности жидкости и после прекращения взбалтывания замечаем время начала седиментации. Дают суспензии отстояться расчетное время. Осторожно опускают в цилиндр с суспензией сифон на расчетную глубину, от поверхности жидкости до заборных отверстий. Открывают кран, соединяющий сифон с водоструйным насосом, (или аспиратором) и сливают в приемную колбу слой жидкости выше заборных отверстий сифона. Добавляют воду, взмучивают суспензию и повторяют седиментацию и слив 4-5 раз, если это необходимо.

#### **Оборудование:**

- *механический встряхиватель;*
- *большая лабораторная центрифуга, оборудованная ротором с подвижными стальными стаканами;*
- *цилиндры объемом 500 мл и диаметром не менее 6 см;*
- *конические колбы объемом 500 мл;*
- *сифон с предохранительным сосудом и водоструйным насосом (или аспиратором) в сборе;*
- *стеклянные палочки;*
- *промывалка.*

#### **Реактивы:**

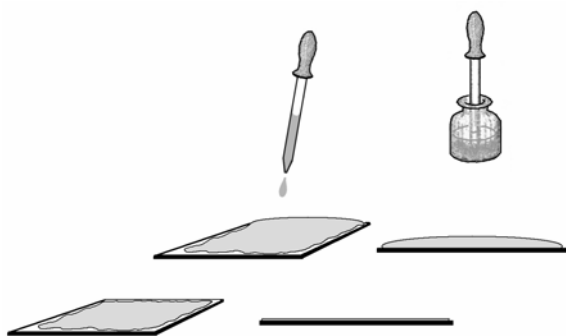
- *универсальная индикаторная бумага;*
- *гидроксид натрия (10%);*

## **4. Приготовление ориентированных препаратов**

Частицы глинистых минералов обычно имеют пластинчатую форму и легко приобретают преимущественную ориентировку, формируя агрегаты с аксиальной текстурой, осью которой служит нормаль к плоскостям  $00L$ , которые задают направление спайности. Сильно выраженная способность к ориентации вдоль плоскости подложки является одной из особенностей глинистых минералов, широко используемых при рентгенографических исследованиях. Она обеспечивает резкое усиление базальных рефлексов – отражений типа  $00L$ , по которым осуществляется идентификация групп или основных структурных типов. Применение ориентированных препаратов, представляющих собой пленку частиц с углами разброса порядка  $15\text{--}25^\circ$ , одновременно снижает амплитуды рефлексов общего положения ( $HK0$ ,  $HKL$ ) и отражений от неслоистых фаз. При этом суммарная картина дифракции существенно упрощается, а чувствительность метода многократно повышается, позволяя

обнаруживать даже небольшие количества плохо окристаллизованного глинистого материала.

Ориентированные препараты можно приготовить разными способами (Шлыков, 1991; Рентгенография... 1983), обеспечивающими достаточно высокую степень ориентации частиц и равномерно ровную, блестящую поверхность при оптимальной толщине глинистой плёнки 0,08-0,15 мм. Проще всего их получить из капли концентрированной водной суспензии нанесённой с помощью пипетки на покровное стекло или стеклянную пластинку размером 25×25 мм (рис. 5). После медленного высушивания препарат готов к съёмке и может быть установлен в том держателе рентгеновского гониометра который не предусматривает совершенно бесполезного в данном случае вращения препарата в своей плоскости. Если дифрактометр используется и для других целей, то препарат укрепляется в выемке стандартной кюветы (рис. 3) с помощью пластилина и пресса для получения петрографических аншлифов. Этот способ не требует больших временных затрат, но часто не обеспечивает требуемых характеристик самой плёнки глинистых частиц, прежде всего – её оптимальной толщины, хотя можно его считать вполне приемлемым для простой оценки фазового состава.

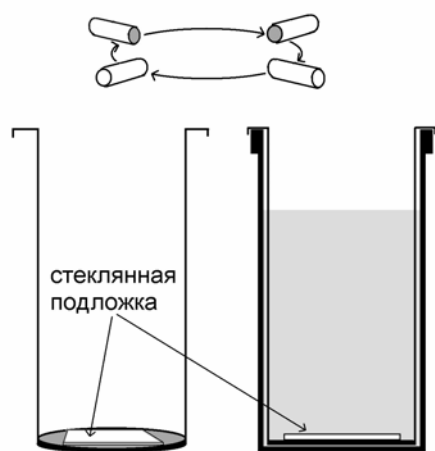


**Рис. 5.** Приготовление препарата путем накапывания глинистой суспензии на стеклянную пластинку

Если требуются точные значения интенсивностей базальных отражений глинистых минералов, а также при структурных исследованиях методом «на просвет», нужны препараты с высокой степенью ориентации частиц. Готовят их следующим образом (Кри-  
нари, 1975). В лабораторный стакан емкостью 200 мл, не менее, чем на  $\frac{3}{4}$  заполненный глинистой суспензией, опускают стеклянную подложку на «уздечке», сделанной из проволоки, с таким расчетом, чтобы расстояние до дна стакана было не более 10 мм, а подложка была строго параллельна поверхности дна. Частицы из хорошо диспергированной глинистой суспензии оседают на подложке, ориентируясь базальными плоскостями параллельно поверхности подложки. Когда уровень суспензии станет ниже подложки, препарат вынимают из стакана и досушивают на воздухе. Получение такого препарата требует около 2 недель. Помещая стакан с препаратом в сушильный шкаф с температурой не выше 40 °С можно несколько ускорить подготовку.



Оптимальным способом, при котором удаётся приготовить достаточно хорошо ориентированный препарат качественно и быстро, является осаждение частиц в центрифуге. Используют лабораторную центрифугу, оборудованную ротором с подвесными стаканами, что обеспечивает их горизонтальное положение при вращении. Центрифужные стаканы должны иметь ёмкость от 100 до 250 мл и иметь нумерацию на наружных стенках. Внутрь стакана помещают специальный металлический держатель (рис. 6) на несущую поверхность которого кладут стеклянную подложку. В этом качестве используют либо обычные покровные стекла для микроскопических исследований, либо нарезанные стеклорезом квадратные кусочки стеклянных фотопластинок того же размера (25×25 мм).



**Рис. 6.** Приготовление препарата путем быстрого осаждения глинистых частиц при центрифугировании

стаканы вынимают, держатели с подложками осторожно извлекают из стаканов, укладывают на ровную поверхность и высушивают на воздухе при комнатной температуре. На обратной стороне каждой стеклянной пластинки тонкопишущим маркером или тушью делается идентифицирующая ориентированный препарат надпись.

Тщательное выполнение всех стадий пробоподготовки практически всегда позволяет получить препарат с однородной гладкой поверхностью минеральной пленки, не отслаивающейся от поверхности стекла.

Однако иногда ориентированный препарат удается получить не сразу. Если чистота поверхности подложек не вызывает сомнений, то обычными причинами отслаивания пленки могут быть следующие.

Органические компоненты удалены из почвенного образца недостаточно полно. В этом случае «скручивание» органо-минерального слоя препарата

Предварительная подготовка стеклянных подложек заключается в тщательном мытье раствором соды или тринатрийфосфата, полоскании дистиллированной водой и сушке. Затем в стакан осторожно (по стеклянной палочке) заливают взмученную суспензию. Доливая пипеткой дистиллированную воду, центрифужные стаканы попарно уравнивают с точностью до 0,5 г, для нормальной балансировки ротора при вращении. Центрифугируют при 1400 об/мин в течении 40 мин. После полной остановки ротора центрифуги,

обусловлено возникновением значительных усадочных деформаций за счет очень большой величины усадки органических веществ при дегидратации. Необходимо увеличить время взаимодействия образца почвы с перекисью водорода.

Слой ориентированных частиц ила имеет слишком большую толщину. Необходимо повторить центрифугирование на новой подложке с новой порцией разбавленной суспензии.

Распределение минеральных частиц перпендикулярно поверхности пластинки неоднородно, из-за последовательной седиментации из суспензии сначала крупных, а затем все более дисперсных частиц (для дисперсных частиц, выделенных из почв, это достаточно характерно). Верхний и нижний слой ила в таком препарате будут иметь различные упругие деформации при высушивании. В этом случае хорошие результаты дает прибавление к исходной суспензии за 2-3 часа перед центрифугированием несколько капель 10% HCl, для принудительной коагуляции суспензии.

Для достижения равномерного распределения частиц разного размера по толщине препарата, что важно для корректного получения количественных характеристик минерального состава, за рубежом используют осаждение на поверхность специального стеклянного фильтра с помощью вакуумного насоса, но ориентация частиц при этом ухудшается.

## **7. Специальные методы обработки ориентированных препаратов**

Илистая фракция почв может быть представлена как индивидуальными глинистыми минералами, так и их смешанослойными фазами. Смешанослойные глинистые минералы имеют структуры, в которых с разным содержанием и разной степенью порядка-беспорядка чередуются слои или межслоевые промежутки разных типов. Основные свойства таких пакетов не отличаются существенно от свойств пакетов соответствующих индивидуальных минералов. Поэтому для диагностики глинистых минералов обычно используют дополнительные обработки ориентированных препаратов. В таблице 6 приводятся диагностические признаки, используемые в рентгеновском фазовом анализе для установления основных групп глинистых минералов таких, как слюды, смектиты, вермикулиты, хлориты и т. п.

Характерные диагностические признаки, используемые для выявления основных групп глинистых минералов при их рентгеновском изучении  
(Дриц, Сахаров, 1976)

Минералы	Поведение минералов, подвергнутых различным обработкам
Смектиты (монтмориллониты, нонтрониты, сапониты и др.)	При насыщении молекулами глицерина $d(001) = 17,8 \text{ \AA}$ , этиленгликоля $d(001) = 16,8 \text{ \AA}$ , в обезвоженном состоянии после нагревания образца до $400-500^\circ\text{C}$ $d(001)$ в зависимости от природы межслоевых катионов уменьшается до $9,6-10 \text{ \AA}$ ; с молекулами $\text{H}_2\text{O}$ значение $d(001)$ зависит от влажности и типа обменных катионов
Вермикулиты	При насыщении глицерином Mg-вермикулита высота вермикулитового слоя $d(001) = 14,3 \text{ \AA}$ ; насыщение катионами K сближает 2:1 слои и $d(001) = 10 \text{ \AA}$ ; после прокаливания до $600-700^\circ\text{C}$ Mg-вермикулит сжимается подобно смектитам
Хлориты	Минимальный период хлоритового пакета вдоль оси $c$ в среднем равен $14,2-14,4 \text{ \AA}$ и зависит от содержания Al в тетраэдрах; нагревание и обработка органическими жидкостями существенно не изменяют высоту пакетов хлорита
Слюды	Минимальный период вдоль оси $c$ K-слюд равен $10,0 \text{ \AA}$ , Na- и Са-слюд - $9,6 \text{ \AA}$ ; устойчивы к нагреванию и обработкам в органических жидкостях
Каолинит	$d(001) = 7,15 \text{ \AA}$ ; разрушается после нагревания свыше $600^\circ\text{C}$
Тальк, пиррофиллит	Характеризуются высокой устойчивостью к нагреванию, насыщению органическими жидкостями и т.п., минимальный период повторяемости вдоль оси $c$ для талька равен $9,35 \text{ \AA}$ , для пиррофиллита – $9,16 \text{ \AA}$

Использование данных диагностических признаков позволяет устанавливать природу межслоевых промежутков в объекте на основе рентгеновского изучения образцов, подвергнутых различным обработкам. Самые распространенные и общепринятые процедуры это насыщение органическими жидкостями (этиленгликолем, глицерином) и нагревание. Этиленгликоль, как более летучая жидкость, позволяет достаточно быстро довести препарат до полного насыщения, но готовый препарат за несколько дней на воздухе испаряет органическую жидкость. Препарат, насыщенный глицерином может находиться на воздухе достаточно долгое время без существенных изменений.

Обработку этиленгликолем проводят путём насыщения в парах, помещая препараты на подставке в эксикатор, выдерживаемый один день при температуре  $70-90^\circ\text{C}$ . Если точных измерений интенсивности рефлексов не планируется, то можно помещать препарат между слоями фильтровальной бумаги

пропитанной жидкостью, зажав затем такой конверт между двумя плоскостями. Для насыщения глицерином проводят осторожное промакивание поверхности препарата тампоном из марли, обернутым мягкой неворсистой тканью. Если препарат слабо держится на подложке, то глицерин наносится на поверхность мягкой кистью не слишком толстым слоем.

Нагревание препарата проводят в муфельной печи. Препарат помещают в холодную муфельную печь, включают нагрев до нужной температуры. После достижения необходимой температуры препарат выдерживают в печи в течение 1 часа, затем препарат осторожно извлекают из печи и охлаждают в эксикаторе с водопоглощающим веществом. Прокаливание препаратов на стеклянной подложке ограничивается температурными характеристиками самого стекла. Если прокаливание ведется при больших температурах, то в качестве подложек для приготовления препаратов используют специальные керамические пластины.

**Оборудование:**

- муфельная печь;
- эксикатор с водопоглощающим веществом;
- марле-тканевые тампоны;
- мягкая кисть.;

**Реактивы:**

- этиленгликоль;
- глицерин.

## Литература

1. Вадюнина А.Ф. Методы исследования физических свойств почв и грунтов / А.Ф. Вадюнина, З.А. Корчагина. - М.: Агропромиздат, 1986. - 415 с.
2. Кашик Д.С. Гранулометрический и морфометрический анализ обломочных пород / Д.С. Кашик // Методы минералогических исследований: Справочник; под ред. А.И. Гинзбурга. – М.: Недра, 1985. – С. 60-74.
3. 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. - С. 81-95.
4. Кринари Г.А. О возможности использования ориентированных препаратов для регистрации небазальных рентгеновских отражений в тонкодисперсных слоистых силикатах / Г.А. Кринари // Кристаллохимия минералов и геологические проблемы; под ред А.Г. Коссовской. - М.: Недра, 1975. - С. 132-138.
5. Рентгенография основных типов породообразующих минералов (Слоистые и каркасные силикаты) / под ред. В.А. Франк-Каменецкого. - Л.: Недра, 1983. - 356 с.
6. Сидоренко Г.А. Рентгеноструктурный анализ/ Г.А. Сидоренко // Методы минералогических исследований: Справочник; под ред. А.И. Гинзбурга. – М.: Недра, 1985. – С. 345-364.
7. Шеин Е.В. Лабораторные методы исследования физических свойств почв / Е.В. Шеин, Т.А.Архангельская, В.М.Гончаров и др. - М.: Изд-во Моск. ун-та, 2001. - 200 с.
8. Шлыков В.Г. Рентгеновские исследования грунтов: Учебное пособие / В.Г. Шлыков. - М: Изд-во Моск. ун-та, 1991. - 184 с.
9. Hyeong K. The effect of organic matter and the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> organic-matter-removal method on the  $\delta D$  of smectite-rich samples / K.Hyeong, R.M. Capuano // Geochim. Cosmochim. Acta. - 2000. - V. 64. - P. 3827–3829.
10. Hwang S. The impact of contact time on pyrene sorptive behavior by a sandy-loam soil / S. Hwang, T.J. Cutright // Environ. Pollut. - 2002. - V. 117. - P. 371–378.
11. Kunz G.W. Pretreatment for mineralogical analysis / G.W. Kunz, J.B. Dixon // Physical and mineralogical methods; 2<sup>nd</sup> edit (Agronomy Monograph / N 9)/ ASA and SSSA. – Madison: WI, 1982. - P. 383-411.
12. Pennell K.D. Vapor-phase sorption of p-xylene and water on soils and clay minerals / K.D. Pennell, R.D. Rhue, P.S.C. Rac, C.T. Johnston // Environm. Sci. Technol. - 1992. - V. 26, N 4. - P. 756-763.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Отпечатано в полном соответствии  
с предоставленным оригинал-макетом

Подписано в печать 22.02.2007.  
Форм. 60 × 84 1/16. Гарнитура «Таймс». Печать ризографическая.  
Печ.л. 2. Тираж 200. Заказ 39.

Лаборатория оперативной полиграфии УМУ КГУ  
420045, Казань, Кр. Позиция, 2а  
Тел. 231-52-12