

УДК 552.14:631.417

## СТРУКТУРА МОДЕЛЬНЫХ ГЛИНИСТО-ГУМУСОВЫХ КОМПЛЕКСОВ

*К.Г. Гиниятуллин, Г.А. Кринари, А.А. Шинкарев (мл.),  
А.А. Шинкарев, Т.З. Лыгина, А.М. Губайдуллина*

### Аннотация

При взаимодействии глинистой породы с разлагающимися растительными остатками образуются органо-минеральные комплексы по типу композитов. Заполняя промежутки между тонкими пакетами слоистых силикатов и, возможно, и смектитовыми слоями, органические молекулы выводят из дифракции значительную часть кристаллического вещества, нарушая постоянство его межплоскостных расстояний. Формируются весьма своеобразные органо-силикатные композиции, которые формально можно отнести к минералам с гибридной структурой, неупорядоченной по оси  $c^*$ . Будучи, в принципе, кристаллическими фазами, они могут не вносить вклад в рентгеновскую дифракцию ориентированных препаратов.

### Введение

Фундаментальным свойством почвы как природной среды является неоднородность термодинамических параметров объема, в котором протекают реакции, их динамичность, а также каталитическая, адсорбционная анизотропность поверхностей раздела фаз. В системах такого уровня сложности процессы взаимодействия между органическим веществом (ОВ) и тонкодисперсными минералами уже не могут определяться простой суммой адсорбционных или адгезионных поверхностных реакций, не затрагивающих внутреннюю структуру реагентов.

Показано, что биокосные процессы разрушения минералов могут реализоваться посредством механизмов, отличных от реакционного ряда Голдича, и ряды устойчивости минералов в биогенных и абиогенных условиях могут во многом не совпадать [1]. Поэтому воздействие растений и микроорганизмов на минералы нельзя сводить просто к изменению условий протекания реакций (рН, рЕ, состав лигандов и др.). Оно может включать очень широкий спектр взаимодействий, приводящих и к ускорению разрушения, и к кинетической стабилизации промежуточных метастабильных продуктов выветривания.

Процесс образования глино-металло-органического комплекса почв рассматривается как кинетическая стабилизация промежуточных (метастабильных) продуктов трансформации первичных минералов и минерализующихся органических веществ [2]. При этом особая роль отводится взаимодействиям между ОВ и совокупностью продуктов отрицательной трансформации слюдов, представленных смешанослойными фазами иллит-смектит или иллит-дивермикулит. Устойчивость глинисто-гумусовых комплексов к воздействию агрессив-

ных сред установлена экспериментально [3], однако механизмы их образования остаются до настоящего времени малоизученными, и необходимы как можно более детальные исследования процессов трансформации глинистых пород при их взаимодействии с ОВ в почвах.

Цель данной работы заключается в исследовании изменений структурного облика тонкодисперсных минералов в экспериментах, моделирующих трансформацию в почве глинистой породы с высоким содержанием диоктаэдрических слюд при ее взаимодействии с разлагающимися растительными остатками.

## 1. Объекты и методы

**1.1. Модельные эксперименты.** В течение 3 лет в лабораторных условиях инкубировали смесь исходной или декальцированной глинистой породы и речного песка (1 : 10 по сухому весу) с измельченными растительными остатками в условиях, обычных для протекания дернового процесса почвообразования. Для удаления тонкодисперсных примесей песок предварительно подвергали обработке 0.1 моль/л NaOH в течение суток и очищали отмучиванием.

Смеси в чашках Петри увлажняли до 60% от капиллярной влагоемкости (КВ) и выдерживали без крышек при комнатной температуре в условиях, соответствующих атмосфере насыщения водяным паром. Камеры периодически вентилировались. В первом варианте опыта обеспечивался постоянный режим влажности (60% от КВ), во втором варианте смеси периодически (раз в месяц) подвергали мягкому (активное вентилирование при 45°C) высушиванию, и затем опять увлажняли до исходного состояния (60% от КВ).

Злаково-бобовые смеси (костер, мятлик, горох, вика) выращивались на песчаном субстрате. В фазе начала кушения злаков растения извлекали из сосудов вместе с корнями, отмывали от песка в теплой воде и затем подвергали гомогенизации. В начале опыта в минеральные смеси вносили растительный материал, гомогенизированный в свежем виде, затем через каждые 6 месяцев – растительный материал, гомогенизированный после предварительной сушки.

**1.2. Аналитические методы.** Операцию выделения фракции ила проводили по одной прописи для всех образцов. После обработки 1 моль/л  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и отмывки дистиллированной водой образцы подвергали многократной обработке  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) при комнатной температуре в течение 7–10 дней и методом отмучивания устойчивой суспензии выделяли из них фракцию  $< 0.0025$  мм, рассчитывая время оседания частиц по формуле Стокса.

Ориентированные препараты готовились осаждением выделенных частиц ила в центрифужных стаканах на поверхность покровного стекла при 1400 г в течение 40 мин. Спектры, полученные от обеих сторон плёнки глинистых частиц, суммировались для снятия эффекта сегрегации частиц по толщине препарата. Все рентгенографические спектры регистрировались в линейной шкале обратных межплоскостных расстояний с размерностью  $\text{Å}^{-1}$  и в шаговом режиме с шагом  $0.0008 \text{ Å}^{-1}$  при воздушно-сухом состоянии препарата и насыщении этиленгликолем, что обеспечивало гомогенизацию межслоевых промежутков и приведение смектитовых пакетов к постоянной толщине, равной  $16.8 \text{ Å}$ .

Обработка и интерпретация сохранённых в цифровой форме спектров дифракции проводились с помощью компьютерной системы XRAYTOOL 7.0 [4], ориентированной на изучение минерального состава осадочных пород и почв. Межплоскостные расстояния на рисунках приведены в Å. Совокупность базальных рефлексов препаратов регистрировалась на автоматическом рентгеновском дифрактометре (на базе ДРОН-3М), специализированном на получение информативных дифракционных картин в малоугловой области спектра в интервале межплоскостных расстояний от 50.0 до 2.4 Å до и после их насыщения этиленгликолем.

Условное содержание смектитовых пакетов определялось методом адсорбционно-люминесцентного анализа (АЛА) по концентрации в образце илистой фракции лабильных межслоев, способных к адсорбции люминесцентного красителя – родамина 7Ж – после полной диспергации и пептизации цитратом Na [5]. По этому методу содержание монтмориллонитового комплекса принимается эквивалентным величине обменной емкости глины (ОЕ).

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°C со скоростью 10 К/мин. в корундовых тиглях, закрытых проколотыми крышками. Анализ проводили в атмосфере воздуха. Измерение температуры осуществлялось при помощи платина-платинородиевой термопары. Разрешение аналитических весов составляло 2 мкг, стабильность по температуре – ±0.03К.

Масс-спектры электронной ионизации получены на хромато-масс-спектрометре TRACE MS производства ThermoQuest/Finnigan. Использовался прямой ввод с водяным охлаждением (DIP). Энергия ионизирующих электронов составляла 70 эВ.

**1.3. Характеристика объекта.** В качестве объекта для модельного эксперимента был использован материал из пласта так называемых «лингуловых глин», залегающего в основании толщи казанского яруса верхней перми ( $P_2kz_1^1$ ) на территории всего Татарстана. В районе Елабужского поднятия он обнажается на склонах оврагов, залегая непосредственно на красноцветных субконтинентальных отложениях уфимского яруса ( $P_2uf$ ). При выборе объекта исходили из следующих соображений.

Во-первых, занимающая огромную территорию толща верхней перми формировалась в условиях ярко выраженного аридного литогенеза, когда в бассейне седиментации аккумуляровался метастабильный, не пришедший в равновесие с внешней средой материал, что обеспечивало его интенсивную трансформацию, которая задавалась в значительной степени гидрохимией самого бассейна. Смектит, являющийся главным из сносимых с Урала глинистых минералов, в условиях переходных фациальных обстановок трансформировался через серию неупорядоченно смешанослойных смектит-иллитовых фаз либо во «вторичный» иллит, либо (при высокой концентрации магния) в хлорит-смектитовые и корренситовые фазы. Глинистая компонента такого состава должна быть наименее стабильна к «обратным» процессам дегградации, в этом случае в рамках лабораторного эксперимента проще увидеть результат явлений, имитирующих отдельные стороны почвообразования.

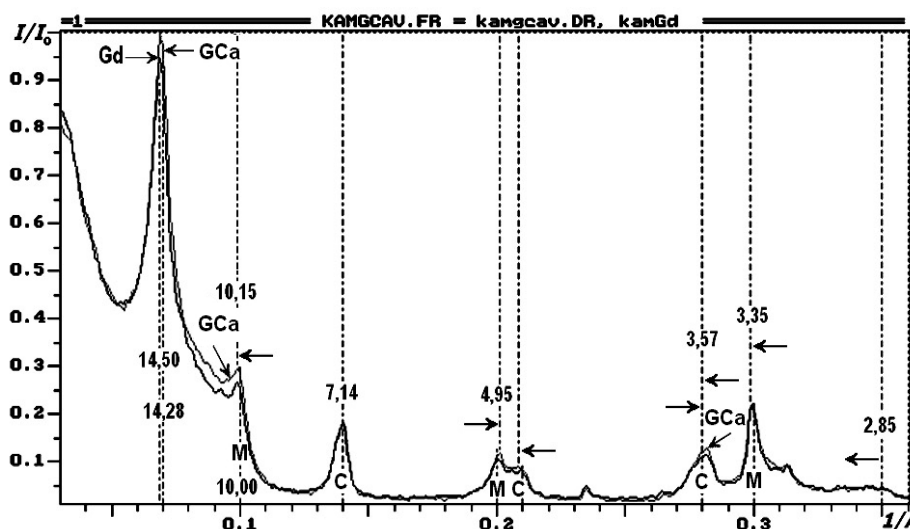


Рис. 1. Дифракционные спектры базальных отражений иллитовой фракции воздушно-сухих образцов лингуловой глины: GCa – исходный образец, Gd – декальцированный образец. Обозначения: М – слюда, С – хлорит. Пунктирными линиями отмечены положения целочисленной серии 00L рефлексов хлорита и слюды

Во-вторых, поскольку за время всего мезозоя и кайнозоя на территории Татарстана не существовало масштабных кор выветривания, а вклад гляциального материала на уровне Камы и Закамья был не очень велик, большинство четвертичных отложений, залегающих в основании почвенных профилей, формировало свой минеральный состав в результате переотложения преимущественно всё тех же верхнепермских пород. Поэтому выбранный объект можно рассматривать в качестве типичного примера почвообразующей породы для достаточно большой территории независимо от того, в какое время она сформировалась.

В третьих, пачка лингуловых глин образовалась в результате трансгрессии не сильно распреснённого моря, поэтому интенсивность «прямой» трансформации смектита и, как результат, концентрация «вторичных» минеральных фаз должны быть достаточно высоки.

Лингуловая глина ( $P_2 kz_1^1$ ) представляла собой образец из стратотипического разреза отложений казанского и уфимского ярусов верхней перми Среднего Прикамья (вблизи г. Елабуги). Анализ спектров рентгеновской дифракции воздушно-сухого препарата лингуловой глины (рис. 1) свидетельствует о наличии в глинистой компоненте исходной породы, кроме собственно слюды (рефлексы, кратные  $10 \text{ \AA}$ ) и собственно хлорита (рефлексы, кратные  $14.3 \text{ \AA}$ ), их смешанослойных фаз с лабильными межслоевыми промежутками. Высокая интенсивность и малая полуширина отражения  $14.5 \text{ \AA}$  при полном отсутствии рефлексов более высоких порядков свидетельствуют о наличии в составе этой смешанослойной фазы пакетов диоктаэдрического вермикулита.

При насыщении препаратов этиленгликолем (рис. 2) наблюдалось «очищение»  $10 \text{ \AA}$  рефлекса слюды и «расщепление» отражения 002 хлорита в области  $7 \text{ \AA}$ . Монтмориллонит (смектит) в породе как самостоятельная минеральная фаза отсутствует. Судя по положению его 001 рефлекса с этиленгликолем  $16.2 \text{ \AA}$ ,

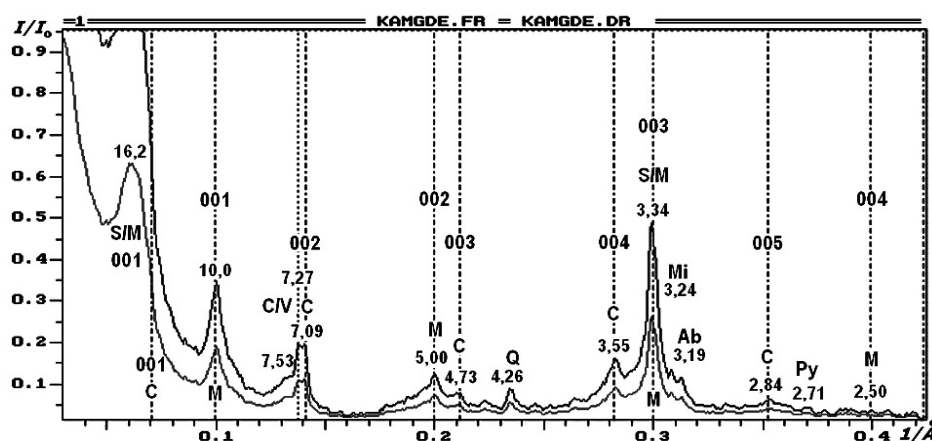


Рис. 2. Дифракционные спектры базальных отражений илистой фракции образцов лингуловой глины в этиленгликоле. Обозначения: М – слюда, С – хлорит, Q – кварц, S/M – смешанослойные фазы слюда-сметит, C/V – фазы, содержащие пакеты вермикулита. Пунктирными линиями отмечены положения целочисленной серии 00L рефлексов хлорита и слюды

среднее содержание смектитовых пакетов не превышает 70% при очень широком спектре вариаций состава отдельных частиц.

Декальцирование глины проводили 0.05 моль/л  $H_2SO_4$  для того, чтобы удалить присутствующую в породе примесь кальцита и «раскрыть» агрегаты глинистых частиц, обеспечив тем самым большую площадь контактов силикатных слоёв с ОВ. Как видно из рис. 1, предварительная кислотная обработка образца не привела к значительным изменениям структурного облика глинистых минералов, а лишь несколько возросло содержание лабильных пакетов в хлорит-сметите.

## 2. Результаты и их обсуждение

Изменения, произошедшие со структурным обликом глины в результате эксперимента, хорошо проявляются на дифракционных спектрах ориентированных препаратов фракции ила ( $<0.0025$  мм), которые накладывались друг на друга без вычитания фоновой линии и нормировки. Рис. 3 иллюстрирует наиболее информативный участок спектра от воздушно-сухих препаратов декальцированного образца, рис. 4 – от препаратов насыщенных этиленгликолем.

По мере продолжения экспериментов происходит значительное уменьшение интенсивности и увеличение ширины 001 рефлекса смектит-вермикулит-иллитовых фаз и его смещение к меньшим межплоскостным расстояниям. Одновременно имеет место существенное повышение интенсивности дифракции в интервале от 14 до 10 Å. Насыщение этиленгликолем (рис. 4) превращает максимум 001 смектит-вермикулит-иллитовых фаз исходного образца в пологое плато, ограниченное величинами межплоскостных расстояний в интервале от 16.9 Å (смектит с этиленгликолем) до 14.5 Å (не разбухающий в этиленгликоле вермикулит). Но различий в интенсивности дифракции для интервала 14.5–10 Å для разных образцов существенно меньше, а в малоугловой области спектры всех образцов практически совпадают.

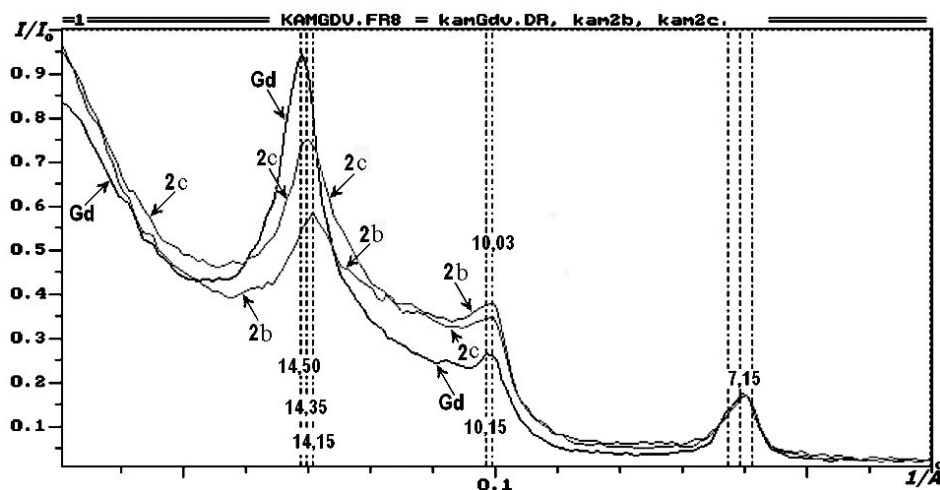


Рис. 3. Фрагменты дифракционных спектров базальных отражений иллитовой фракции воздушно-сухих образцов в экспериментах с декальцированной лингуловой глиной: Gd – исходный декальцированный образец; 2b – вариант эксперимента без высушивания; 2c – вариант эксперимента с периодическим высушиванием. Пунктирными линиями отмечены положения целочисленной серии 00L рефлексов хлорита и слюды

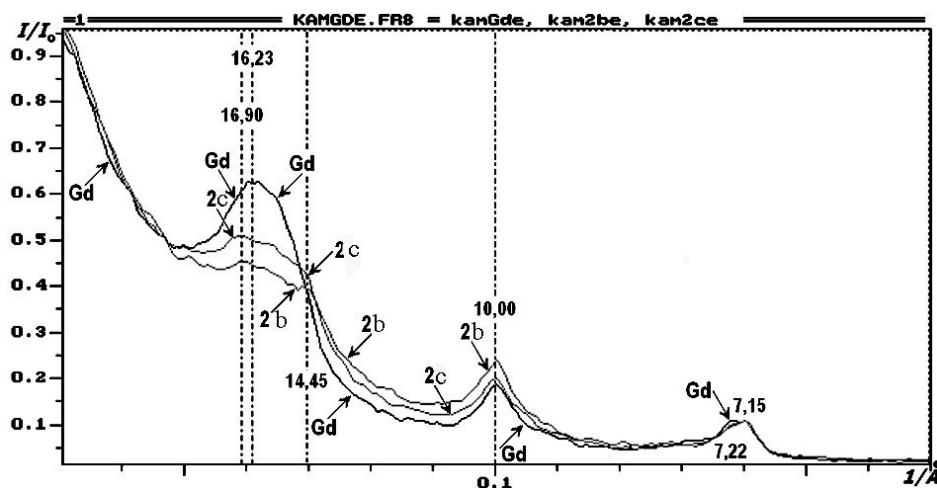


Рис. 4. Фрагменты дифракционных спектров базальных отражений иллитовой фракции образцов в этиленгликоле в экспериментах с декальцированной лингуловой глиной: Gd – исходный декальцированный образец; 2b – вариант эксперимента без высушивания; 2c – вариант эксперимента с периодическим высушиванием

Наиболее реальным объяснением этого факта является взаимодействие глинистых частиц с ОВ и их частичная диспергация. Поэтому на этом этапе исследований мы предположили, что молекулы ОВ самой различной формы и размера, заполняя промежутки между тонкими пакетами слоистых силикатов или, возможно, и слоями смектита, выводят из дифракции значительную часть кристаллического вещества, нарушая постоянство его межплоскостных расстояний. Часть органических молекул допускает гомогенизацию межслоевых

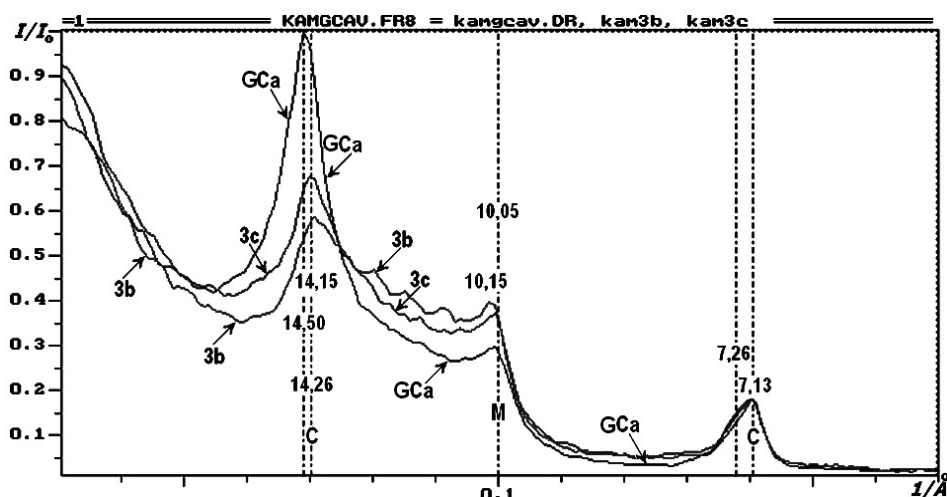


Рис. 5. Фрагменты дифракционных спектров базальных отражений илистой фракции воздушно-сухих образцов в экспериментах с недекальцированной лингуловой глиной: GCa – исходный недекальцированный образец; 3b – вариант эксперимента без высушивания; 3c – вариант эксперимента с периодическим высушиванием; М – слюда; С – хлорит. Пунктирными линиями отмечены положения целочисленной серии 00L рефлексов хлорита и слюды

промежутков этиленгликолем, другая, более прочно связанная, – нет. Поэтому интенсивность дифракции в интервале 14–10 Å в воздушно-сухом образце заметно выше. Видимой отрицательной трансформации вторичных слюд, судя по сохранению амплитуды 10 Å отражения, не происходит. В процессе участвуют только смешанослойные фазы с лабильными межслоевыми промежутками, количество которых ощутимо возрастает. Жесткой связи ОВ со слоями в межслоевом пространстве нет или пока нет, о чём свидетельствует одинаковая малоугловая область спектров всех насыщенных этиленгликолем образцов. При периодической сушке эти эффекты выражены в существенно меньшей степени.

Примерно такая же картина (рис. 5) изменения структурного облика глинистых минералов наблюдается в случае отсутствия предварительной обработки исходной породы 0.05 моль/л  $H_2SO_4$ .

Далее была проведена приближенная оценка концентрации (в % к общему содержанию смешанослойных фаз в иле) четырех условно выделенных смешанослойных фаз с различным соотношением слюдяных и смектитовых пакетов (табл. 1). Использовалась специальная методика, разработанная [6] для оценки концентраций минеральных фаз, при наличии генетически непрерывного ряда смешанослойных образований между слюдой и смектитом. По этой методике спектры исходного и насыщенного этиленгликолем препарата нормируются по рефлексу 002 хлорита, затем второй спектр вычитается из первого. Разностный спектр представляет собой суперпозицию отражений от всех способных давать дифракцию минеральных частиц, содержащих лабильные пакеты. По правилу Меринга – Дрица положение максимума дифракции в диапазоне от 10 Å (слюда) до 14.4 Å (Mg, Ca-смектит) задаётся почти линейной зависимостью от концентраций слюдяных и смектитовых пакетов в смешанослойной структуре. Ис-

Табл. 1

Результаты рентгендифрактометрического анализа смешанослойных фаз илистой фракции лингуловой глины (% от общего содержания смешанослойных фаз в иле)

№ п/п	Вариант опыта	«слода»	«слода> смектит»	«слода< смектит»	«смектит»
1	Взаимодействие с ОБ при постоянной влажности, декальцированная порода	31	35	24	10
2	Взаимодействие с ОБ при периодической сушке, декальцированная порода	29	32	24	15
3	Взаимодействие с ОБ при постоянной влажности, недекальцированная порода	33	35	23	9
4	Взаимодействие с ОБ при периодической сушке, недекальцированная порода	33	30	23	14
5	Недекальцированная исходная порода (не взаимодействовала с ОБ)	22	31	22	25

ходя из теоретических расчётов дифракции на разностном спектре выделяли четыре равных участка интегрирования и определяли по его результату концентрацию условно обозначенных фаз с разным средним соотношением пакетов слюды и смектита. Собственно слюду оценивали по площади рефлекса  $10 \text{ \AA}$  на спектре препарата с этиленгликолем.

При сравнении результатов (табл. 1) обнаруживается четкая тенденция уменьшения относительной концентрации «смектитовых» (т. е. разбухающих в этиленгликоле) пакетов в составе смешанослойных фаз в результате инкубации лингуловой глины с растительными остатками, особенно при постоянной влажности.

В тех же образцах (табл. 2) содержание лабильных пакетов определялось методом АЛА. Поскольку содержание монтмориллонитового комплекса (смектита) эквивалентно величине ОЕ глины, то для оценки результатов модельного эксперимента главное значение имеет изменение этого показателя. После инкубации лингуловой глины с разлагающимися растительными остатками ОЕ становится одинаковой для всех четырех вариантов опыта. Наблюдается некоторое уменьшение содержания «смектитовых» пакетов, величина которого не зависит от состояния породы и режима влажности. Метод АЛА показывает, что содержание смектитовых межслоев уменьшилось только на 15.6%, тогда как по данным рентгеновской дифрактометрии оно уменьшилось на 64% (наибольшее изменение) в варианте, когда недекальцированная лингуловая глина инкубировалась с растительными остатками при постоянной влажности, и на 40% (наименьшее изменение), когда декальцированная глинистая порода инкубировалась при периодической сушке.



Табл. 2

Результаты анализа илистой фракции лингуловой глины методом АЛА

№ п/п	Вариант опыта	ОЕ, мг·экв	С <sub>гл</sub> усл. ед.	h <sub>1</sub> , мм	h <sub>2</sub> , мм
1	Взаимодействие с ОВ при постоянной влажности, декальцированная порода	27	31	5	4
2	Взаимодействие с ОВ при периодической сушке, декальцированная порода	27	34	7	2
3	Взаимодействие с ОВ при постоянной влажности, недекальцированная порода	27	31	7	2
4	Взаимодействие с ОВ при периодической сушке, недекальцированная порода	27	31	7	2
5	Недекальцированная исходная порода (не взаимодействовавшая с ОВ)	32	50	10	1
6	Декальцированная исходная порода (не взаимодействовавшая с ОВ)	32	50	10	2

*Примечания.* ОЕ – величина полной обменной емкости образца в мг·экв; С<sub>гл</sub> – условное содержание глинистого компонента; h<sub>1</sub> – высота всплывающего органо-глинистого комплекса (смешанослойные фазы); h<sub>2</sub> – высота осевшего коагулята (фазы без лабильных пакетов).

Таким образом, 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 о том, что в процессе модельного эксперимента значительная часть лабильных пакетов по каким-то причинам перестает давать вклад в рентгеновскую дифракцию.

Как отмечалось выше, что при пробоподготовке использовалась исчерпывающая обработка 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, которая, в лучшем случае, обеспечивает только 85–96% удаление ОВ из почвенных образцов [7–9]. Те же авторы полагают, что устойчивые к этой обработке органические компоненты присутствуют в межпакетных и межслоевых промежутках смектитов. Известно, что полное удаление органических соединений из почвенных образцов происходит при нагреве до 650–700°C [10], поэтому полезная информация может быть получена при исследовании термического поведения образцов илистой фракции.

Результаты термического анализа исходного и модифицированных образцов декальцированной лингуловой глины, представленные на рис. 6, не обнаруживают существенных различий в поведении кривых при относительно невысоких температурах (вплоть до 200°C). Потеря массы в области до 150°C у всех образцов практически одинакова (4.2–4.4%).

В то же время общая потеря массы при нагреве до 700°C заметно различается и составляет 11.6% у фракции ила, выделенной из исходного образца, 14.2% – из образца, инкубированного с растительными остатками при постоянной влажности, 16.0% – из образца, инкубированного при периодической сушке. При этом кривые ДТГ ила, выделенного из модифицированных образцов, резко отличаются от контрольного образца потерей массы в температурном интервале 250–400°C, которая у последнего выражена только в слабой степени.

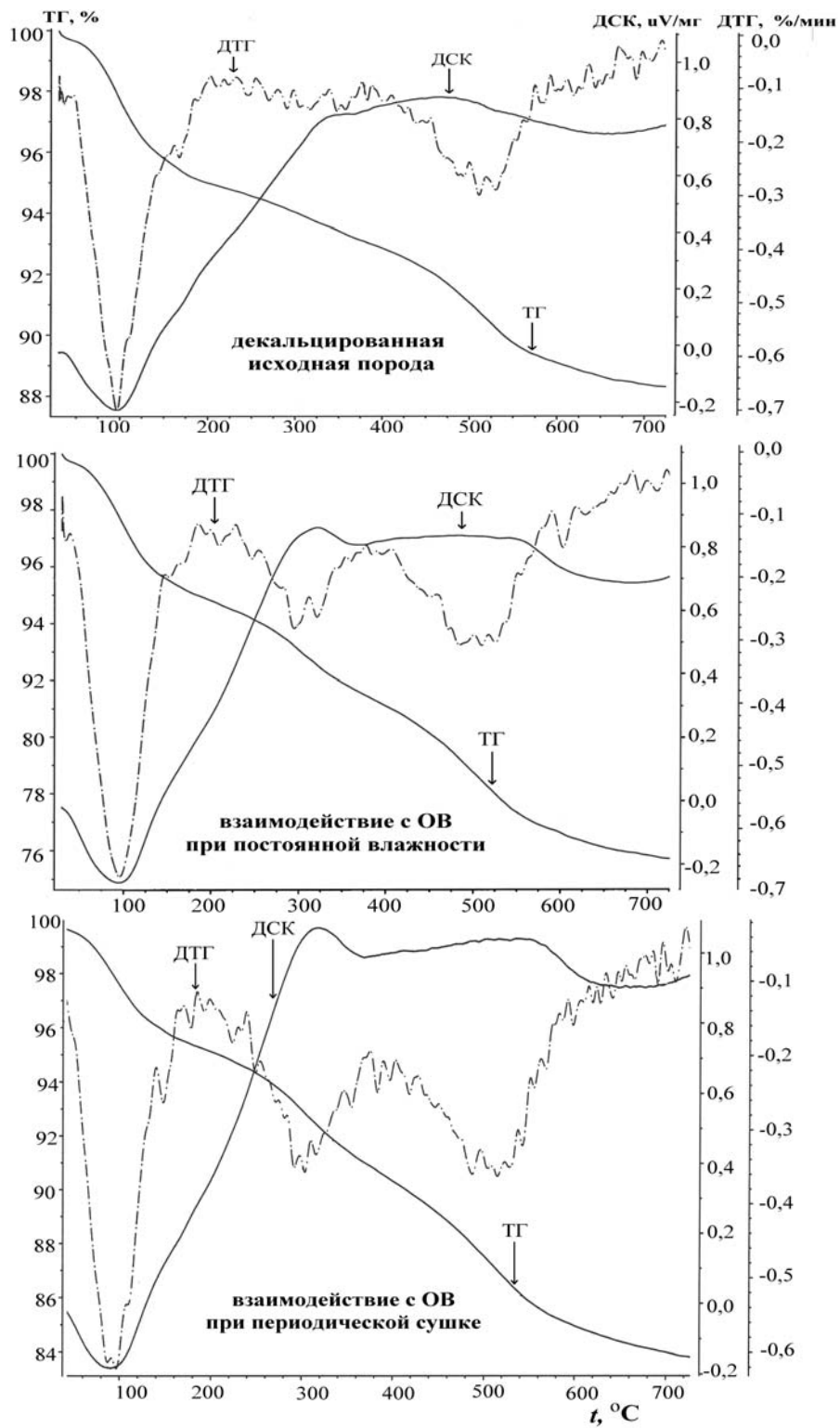


Рис. 6. Кривые термогравиметрии (ТГ), термогравиметрии по производной (ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) илистой фракции образцов, полученных в экспериментах с декальцированной лингуловой глиной

Наличие на кривых ДСК модифицированных образцов или нехарактерного для глинистых минералов экзотермического эффекта в этом же интервале (250–400°C) определенно связано с выгоранием присутствующих ОВ. Однако для корректной интерпретации результатов термического анализа необходимы прямые свидетельства присутствия органических компонентов в образцах, подвергнутых обработке 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Простым и конструктивным решением будет прямая масс-спектрометрия компонентов, удаляющихся из образцов, при нагреве до 400°C.

Результаты хромато-масс-спектрометрии с использованием прямого ввода с водяным охлаждением четко подтверждают наличие органических компонентов в составе анализируемых образцов (рис. 7). Качественная интерпретация масс-спектров представляет самостоятельный интерес и выходит далеко за рамки данной работы, однако заметим, что, судя по сложному набору «осколков», речь не может идти о смеси низкомолекулярных ОВ простого состава. Итак, можно заключить, что потеря массы из образцов при нагреве до 400°C обусловлена не только удалением воды, но и улетучиванием разнообразных органических компонентов. Органические компоненты присутствуют не только в илистой фракции образцов, полученных в модельных экспериментах, но и в илистой фракции исходной лингуловой глины. Присутствие ископаемых ОВ различной природы в составе глинистых пород верхней перми является обычным явлением [11]. Часть ОВ сохраняется в составе илистой фракции лингуловой глины и после обработки 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Возвращаясь к результатам термического анализа (рис. 6), здесь важно отметить, что после инкубации с разлагающимися растительными остатками в илистой фракции лингуловой глины содержание этих органических компонентов, характеризующихся повышенной устойчивостью, становится существенно выше.

### Заключение

Исследование изменений структурного облика тонкодисперсных минералов, происходящих в процессе инкубирования лингуловой глины с разлагающимися растительными остатками, комплексом современных методов минералогического анализа показало, что взаимодействие минералов с ОВ может выводить из дифракции значительную часть кристаллического вещества за счёт нарушения постоянства его межплоскостных расстояний. Стандартная процедура приготовления ориентированных препаратов илистой фракции почвенных образцов, включающая предварительную обработку 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , не обеспечивает полное удаление органических компонентов. Таким образом, результаты могут рассматриваться в качестве экспериментального подтверждения формирования в гумусовых горизонтах почв значительного количества таких органо-минеральных композиций, которые не регистрируются обычными методами рентгеновской дифрактометрии.

Сложность почвенных процессов делает невозможным прямую экстраполяцию модельных экспериментов на реальные почвенные объекты. Однако вопрос о возможности широкого присутствия в гумусовых горизонтах почв органо-глинистых композитов, подобных полученным в эксперименте, кажется вполне закономерным. Так, на дифракционных спектрах илистой фракции почв

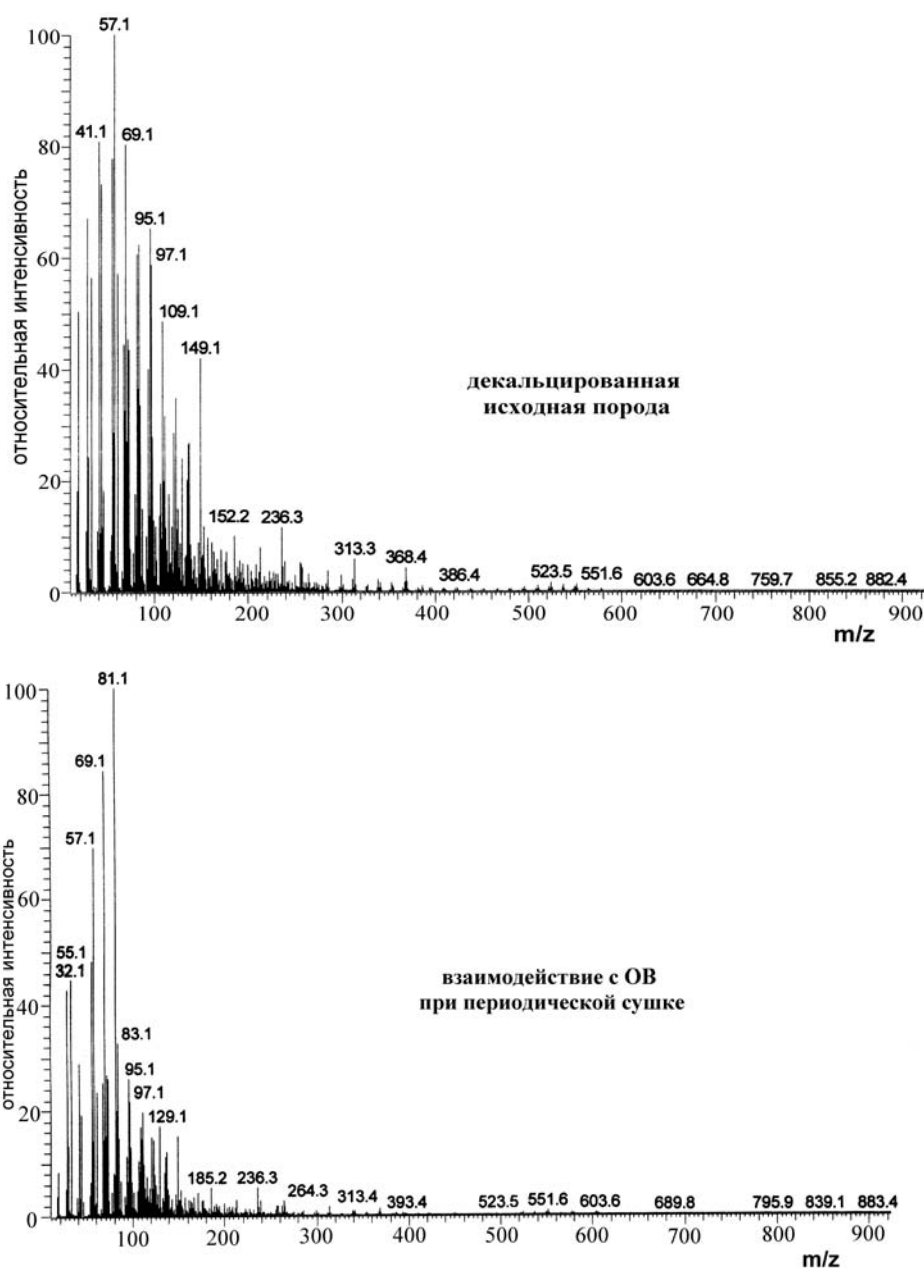


Рис. 7. Масс-спектры компонентов, удаляющихся при нагреве до 400°C из илистой фракции образцов, полученных в экспериментах с декальцированной лингуловой глиной

с высоким содержанием гумуса после его удаления с помощью  $H_2O_2$  рефлексы смектита либо отсутствуют, либо выражены крайне слабо, что интерпретировалось как полная аморфизация структуры. В этой связи представляют интерес результаты приложения к таким объектам метода спектроскопии ядерного гамма-резонанса (ЯГР), который позволяет получить информацию о валентности ионов железа ( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) в определенной структурной позиции каждой из минеральных фаз, о степени искажения кристаллической решетки и о

магнитной упорядоченности атомных спинов. Зависимость структурного состояния ионов железа от состава анионов и катионов ближнего окружения дает возможность анализировать с помощью ЯГР тонкие кристаллохимические особенности минеральных объектов, в частности, монтмориллонита. На спектрах ЯГР упомянутых выше почвенных объектов иногда фиксируются дублеты, принадлежащие, судя по величине квадрупольного расщепления и изомерному сдвигу, железу  $\text{Fe}^{3+}$  в цис- и транспозициях октаэдрических сеток смектита [12], что свидетельствует о присутствии именно кристаллических фаз. Одно из объяснений противоречия может быть связано с наличием смешанослойных образований, дающих максимум в области  $17 \text{ \AA}$  или в несколько большей области, при насыщении этиленгликолем смешанослойных образований, характеризующихся широким диапазоном соотношений чередующихся пакетов. Однако значение  $d > 18.5 \text{ \AA}$  способны задавать только фазы с  $R = 1$ , что мало вероятно при низких давлениях и температурах, характерных для педогенеза.

Альтернативное объяснение связано с реальностью формирования композиций, в которых силикатные слои смектитового типа и органические компоненты образуют единое целое; это представление базируется на специфике кристаллохимии смектита, для которого вода является частью структуры. При относительном давлении паров  $P/P_0 = 0.92$  завершается формирование двух мономолекулярных сеток  $\text{H}_2\text{O}$  на всех базальных поверхностях силикатных слоёв. При этом на формульную единицу минерала приходится 13 молекул  $\text{H}_2\text{O}$  независимо от характера межслоевого катиона. Одна из них образует гидроксильную связь донорно-акцепторного типа между «своим» протоном и тем – не апикальным – кислородом октаэдрической сетки, который в иных 2 : 1 структурах представлен одновалентными анионами –  $(\text{OH})^{1-}$  или  $\text{F}^{1-}$  – в соответствии с правилом баланса валентности Полинга [13]. Эта сильно поляризованная молекула с наиболее прочной связью служит мостиком между 2 : 1 силикатным слоем и молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  гидратных сеток. Удаляется она в температурном интервале  $260\text{--}390^\circ\text{C}$ . Аналогичные связи могут формировать и «подходящие» органические молекулы, что определяет принципиальное отличие смектитов от любых других слоистых силикатов в почвенных процессах.

Легко допустить, что наличие связи функциональных групп органических макромолекул с кислородом октаэдров будет блокировать, хотя бы частично, их взаимодействие с кислородом  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Тогда при проведении стандартной операции насыщения смектита этиленгликолем оставшиеся органические фрагменты смогут препятствовать гомогенизации межслоевых промежутков в смектите (комплексу смектита с этиленгликолем отвечает периодичность в  $16.9 \text{ \AA}$ ). Таким образом, при протекании процессов почвообразования могут формироваться весьма своеобразные органо-силикатные композиции. Формально их можно отнести к минералам с гибридной структурой, неупорядоченной по оси  $c^*$ , которые, оставаясь в принципе кристаллическими фазами, могут не вносить вклад в рентгеновскую дифракцию ориентированных препаратов приготовленных из почв.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-04-49196).

### Summary

*K.G. Ginijatullin, G.A. Krinari, A.A. Shinkarev (junior), A.A. Shinkarev, T.Z. Lygina, A.M. Gubaidullina.* Structure of artificial clay-humus complexes.

At interaction of clay minerals with products of transformation of plant residues the organic-mineral complexes as composites are formed. Penetrating into slits between thin particles of layer silicates and probably, also between smectite layers, organic molecules output from diffraction a considerable part of crystalline substance, breaking a constancy of its interlayer distances. Thus original organic-silicate compositions which can be carried to minerals with the hybrid structure disorder on an axis  $c^*$  are formed. Remaining basically crystal phases, they can not bring the contribution to X-ray diffraction of the oriented preparations.

### Литература

1. *Кринари Г.А., Шинкарев А.А., Гиниятуллин К.Г.* Абиогенная и биогенная деградация минералов: различия, механизмы и практические приложения // Зап. Росс. минералог. о-ва. – 2005. – Ч. 134, № 1. – С. 17–32.
2. *Шинкарев А.А., Гиниятуллин К.Г., Кринари Г.А., Гнебашев С.Г.* Использование системного подхода при исследовании глинисто-гумусовых взаимодействий в почвах // Почвоведение. – 2003. – № 4. – С. 476–486.
3. *Smeck N.E., Novak J.M.* Weathering of soil clays with dilute sulfuric acid as influenced by sorbed humic substances // Geoderma. – 1994. – V. 63, No 1. – P. 63–76.
4. *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. – P. 172–173.
5. *Эйриш М.В., Бацко Р.С., Солдатов Н.С.* Способ определения обменной ёмкости глин. – А.С. СССР № 478245. БИ. 1975. № 27.
6. *Кринари Г.А., Шинкарев А.А., Гиниятуллин К.Г.* Минеральный состав илистой фракции водопрочных агрегатов темно-серой лесной почвы // Почвоведение. – 2006. – № 1. – С. 81–95.
7. *Hyeong K., Capuano R.M.* The effect of organic matter and the  $H_2O_2$  organic-matter-removal method on the  $\delta D$  of smectite-rich samples // Geochim. Cosmochim. Acta. – 2000. – V. 64. – P. 3827–3829.
8. *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. – P. 27–31.
9. *Hwang S., Cutright T.J.* The impact of contact time on pyrene sorptive behavior by a sandy-loam soil // Environm. Pollut. – 2002. – V. 117. – P. 371–378.
10. *Kodama H., Schnitzer M.* Reactions between fulvic acid  $Cu^{2+}$ -montmorillonite // Clays and Clay Miner. – 1972. – V. 20. – P. 359–367.
11. *Чайкин В.Г., Месхи А.М., Глебашев С.Г., Закирова Ф.А.* Рудогенерирующие системы платформенного чехла Татарстана // Георесурсы. – 2001. – № 2 (6). – С. 41–46.
12. *Алексеева Т.В., Алексеев А.О.* Минералогический состав и особенности организации тонкодисперсного материала почв Гильгай (Ставропольский край) // Почвоведение. – 1997. – № 8. – С. 977–987.
13. *Eirish M.V., Tretjakova L.I.* The role of surface layers in the formation and change of montmorillonite // Clay Miner. – 1970. – V. 8. – P. 255–266.

Поступила в редакцию  
25.07.06

**Гиниятуллин Камиль Гашикович** – кандидат биологических наук, доцент кафедры почвоведения Казанского государственного университета.

E-mail: *Ginijatullin@mail.ru*

**Кринари Георгий Александрович** – кандидат геолого-минералогических наук, доцент кафедры минералогии Казанского государственного университета.

E-mail: *Krinari@ksu.ru*

**Шинкарев Алексей Александрович (мл.)** – инженер лаборатории рентгеновского анализа и радиационной оценки аналитического центра Центрального научно-исследовательского института геологии нерудных полезных ископаемых, г. Казань.

E-mail: *Alexey.Shinkarev@soros.ksu.ru*

**Шинкарев Александр Александрович** – доктор биологических наук, доцент кафедры почвоведения Казанского государственного университета.

E-mail: *Ashinkar@mail.ru*

**Лыгина Талия Зиннуровна** – доктор геолого-минералогических наук, профессор, заместитель директора Центрального научно-исследовательского института геологии нерудных полезных ископаемых, г. Казань.

E-mail: *root@geolnerud.mi.ru*

**Губайдуллина Альфия Максutowна** – кандидат технических наук, заведующий лабораторией фазового минералогического анализа и радиационной оценки аналитического центра Центрального научно-исследовательского института геологии нерудных полезных ископаемых, г. Казань.

E-mail: *Alfgub@mail.ru*