

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ВЛАЖНОСТИ НА СОРБЦИОННО-АДГЕЗИОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ С ГЛИНИСТЫМИ МИНЕРАЛАМИ*

*Гиниятуллин К.Г., Кринари Г.А., Шинкарев А.А., Шинкарев А.А. (мл.)
Казанский государственный университет, гКазань,
Ginijatullin@telecet.ru.*

Важной предпосылкой того, чтобы связь между минеральными и органическими компонентами почвы была прочной, является максимально возможная доступность активных центров поверхности минералов для функциональных групп органических веществ (ОВ) при их взаимодействии. Для этого высокомолекулярные ОВ должны иметь по возможности широкий набор реакционноспособных концевых групп и необходимое количество групп обеспечивающих достаточную подвижность главных цепей, что определяет образование сетки межфазных химических связей. Гумусовые вещества (ГВ), как неопределенное множество высокомолекулярных веществ, вполне отвечают этим требованиям и допускают возможность участия в образовании глино-металло-органического комплекса почв любых валентных и невалентных взаимодействий. Однако результаты лабораторных экспериментов с разбавленными дисперсными минеральными системами показывают, что процессы образования адсорбционных комплексов характеризуются слабым поглощением ГВ дисперсиями, при практически полностью обратимом их взаимодействии с поверхностью частиц. Следует ожидать, что прочное необратимое взаимодействие почвенных органических и минеральных компонентов со слабым адсорбционным средством друг к другу, может достигаться только при значительной дегидратации систем, что в реальных условиях происходит при высушивании или промораживании.

Цель данной работы, изучение влияния режима влажности на сорбционно-адгезионные взаимодействия почвенных органических веществ с тонкодисперсными глинистыми минералами и изучение изменения структурного облика последних на уровне вторичных минеральных агрегатов. Для решения данной цели были поставлены многолетние (до 3-х лет) эксперименты *in situ*, в которых моделировалось взаимодействие растительных остатков с тонкодисперсным глинистыми минералами. При проведении эксперимента обеспечивались условия по воздушному режиму, режиму

* Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 02-04-49981).

влажности и составу действующей микрофлоры близкие к ризосферной зоне активно вегетирующей в дерновых горизонтах растительности. В первом варианте опыта обеспечивался постоянный режим увлажнения, второй вариант опыта подвергался многократному периодическому высушиванию при активном вентилировании при температуре 45 °С. В вариантах отслеживалась динамика и качественный состав органического вещества. Структурный облик тонкодисперсных минералов в вариантах сравнивался между собой и с структурным обликом минералов исходного образца породы. В качестве таковой использовалась недекальцированная и декальцированная лингуловая глина. Лингуловая глина ($P_2 k z_1^1$) представляет собой образец из стратотипического разреза отложений казанского и уфимского ярусов верхней перми Среднего Прикамья. Он соответствует по минеральному составу исходному субстрату типичных серых лесных почв Татарстана. Анализ рентгенодифрактограмм воздушно-сухих препаратов декальцированной (Gd) и недекальцированной (Gca) лингуловой глины (рис.1) свидетельствует о наличии в глинистой компоненте исходной породы кроме собственно слюды (рефлексы, кратные 10\AA) и собственно

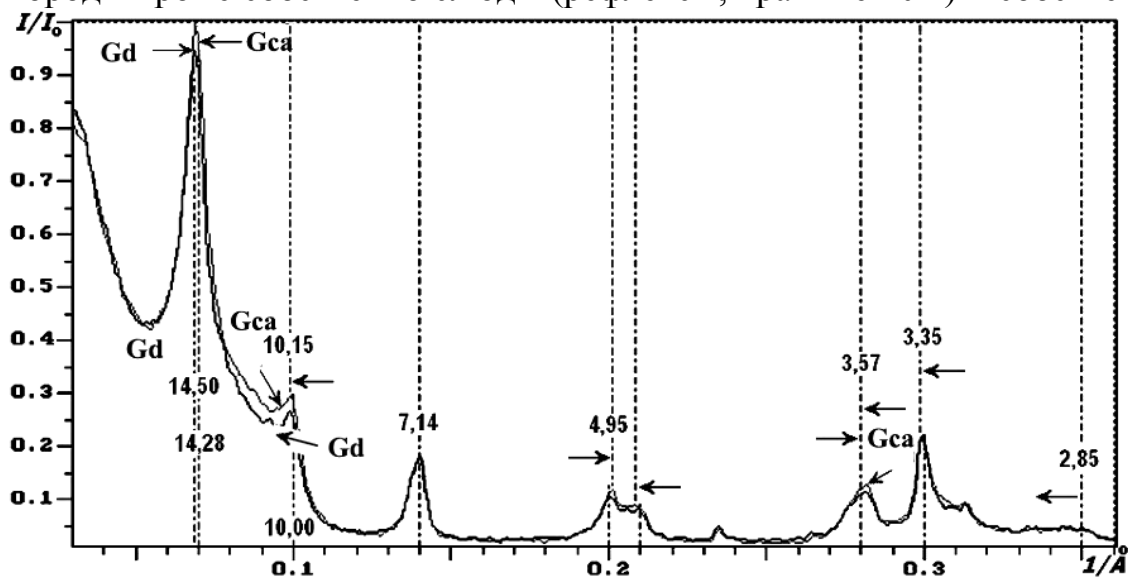


Рис.1. Рентгенодифрактограммы воздушно-сухих препаратов декальцированной (Gd) и недекальцированной (Gca) лингуловой глины

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 его более высоких порядков, свидетельствует о наличии в составе этой смешанослойной фазы пакетов диоктаэдрического вермикулита. При насыщении препаратов этиленгликолем наблюдалось «очищение» 10\AA рефлекса слюды и «расщепление» отражения 002 хлорита в области 7\AA . Монтмориллонит (сметтит) в породе как самостоятельная минеральная фаза отсутствует. Судя по положению его 001 рефлекса с этиленгликолем $16,2\text{\AA}$, среднее содержание смектитовых пакетов не

превышает 70% при очень широком спектре вариаций состава отдельных частиц. При таком составе глинистой компоненты порода должна быть наименее стабильна к «обратным» процессам деградации, поэтому почвляется возможность за разумное время эксперимента зафиксировать результат явлений, имитирующих отдельные стороны формирования почв. Декальцирование глины проводили 0,1 моль/л раствором H_2SO_4 . При этом преследовались две цели: во-первых, провести относительно быстрое удаление присутствующей в породе примеси кальцита, во-вторых, «раскрыть» агрегаты глинистых частиц, обеспечив тем самым большую площадь контактов силикатных слоёв с органическим веществом. Как видно из того же рисунка к значительным изменениям структурного облика глинистых минералов это не привело, лишь несколько возросло содержание лабильных пакетов в хлорит-смектите.

Для оценки изменения тонкодисперсной части пород использовался метод фракционного разделения тонкодисперсных минералов на основе эффекта их последовательной пептизации в экспоненциальном градиенте уменьшающихся концентраций электролита ($LiOH$). Ранее было показано, что фракционирование по рассмотренному методу задаётся параметром, представляющим собой поверхностный заряд минеральной частицы, создаваемый всем её объёмом и отнесённый к её массе и величина этого параметра играет одну из определяющих ролей в процессе формирования глино-металло-органического комплекса почв. Результаты фракционирования (рис. 2.) показывают, что полученное в

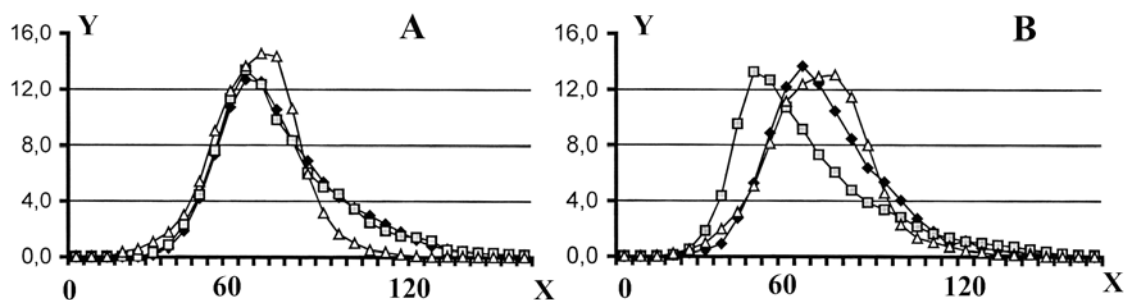


Рис.2. Нормированные выходные кривые элюирования методом фракционной пептизации образцов декальцированной (А) и недекальцированной (В) лингуловой глины (◆ - вариант с высушиванием, ■ - вариант без высушивания, ▲ - исходная порода);

OX -время элюирования, в мин,

OY -нормированный выход фракций при турбидиметрическом контроле за фракционированием, в % к общему выходу

ходе эксперимента взаимодействие тонкодисперсной минеральной части исходной породы с ОВ привело к заметному изменению его физико-химического состояния, облегчающую его пептизацию. Причем, для декальцированного образца варианты с высушиванием и без

высушивания практически не отличаются, для недекальцированного образца деструктивный эффект органического вещества в варианте без высушивания значительно выше.

Изменения, произошедшие со структурным обликом глины в результате эксперимента, хорошо проявляются на конфигурации дифракционных спектров ориентированных препаратов фракции ила (меньше 0,25 мм), которые накладывались друг на друга без вычитания фоновой линии и нормировки. Рисунок 3А иллюстрирует наиболее

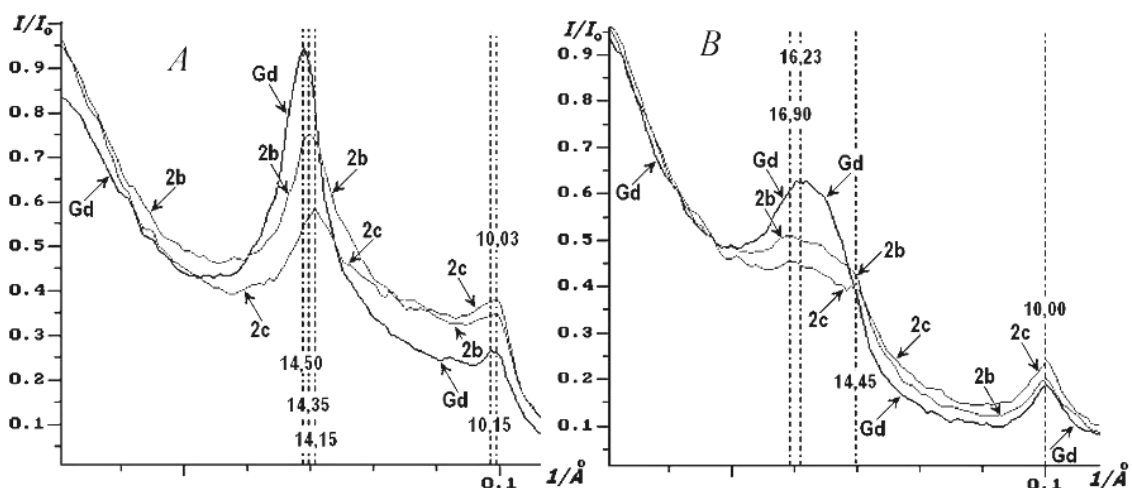


Рис.3. Рентгендифрактограммы воздушно-сухих (А) и насыщенных этиленгликолем (В) декальцированных образцов; 2b - вариант без высушивания, 2c-вариант с высушиванием, Gd-исходная порода информативный участок спектра от воздушно-сухих препаратов декальцированного образца, 3В – те же препараты при насыщении этиленгликолем. Прежде всего, происходит значительное уменьшение интенсивности и уширение 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 10Å. При периодическом высушивании эффекты усиливаются. Насыщение этиленгликолем превращает максимум 001 смектит-вермикулит-иллитовых фаз исходного образца в пологое плато, ограниченное величинами межплоскостных расстояний в интервале от 16,9Å (сметит с этиленгликолем) до 14,5Å (не разбухающий в этиленгликоле вермикулит). Но различия в интенсивности дифракции для интервала 14,5Å - 10Å для разных образцов существенно меньше, а в малоугловой области спектры всех образцов практически совпадают. Наиболее реальным объяснением является взаимодействие глинистых частиц с органикой и их частичная диспергация. Заполняя промежутки между пакетами слоистых силикатов или, возможно, и слоями смектитов молекулы самой различной формы и размера выводят из дифракции значительную часть кристаллического вещества, нарушая постоянство

его межплоскостных расстояний. Часть органических молекул допускает гомогенизацию межслоевых промежутков этиленгликолем, другая, более прочно связанная, нет. Поэтому интенсивность дифракции в интервале $14 - 10\text{Å}$ в воздушно-сухом образце заметно выше. Видимой отрицательной трансформации вторичных слюд, судя по сохранению амплитуды 10Å отражения, не происходит. В процессе участвуют только смешанослойные фазы с лабильными межслоевыми промежутками, количество которых ощутимо возрастает. Жесткой связи органики со слоями в межслоевом пространстве нет, или пока нет, о чём свидетельствует одинаковая малоугловая область спектров всех насыщенных этиленгликолем образцов.

Периодическая сушка сопровождается усилением связей ОВ с минеральной матрицей. Существенно иная картина имеет место в случае отсутствия предварительной обработки породы $0,1$ моль/л H_2SO_4 (рис.4). Интенсивность отражения от фазы с высоким содержанием лабильных пакетов для образца из варианта опыта с периодическим высушиванием становится выше, чем без него. Очевидно, что взаимодействие с ОВ при периодическом высушивании в присутствии кальция и отсутствие кислотной диспергации агрегатов в какой то степени обеспечивает сохранность исходной структуры этих фаз.

Анализ результатов позволяет сделать предположение, что режим влажности оказывает существенное влияние на взаимодействие ОВ с тонкодисперсными слоистыми минералами, характер взаимодействия при этом определяется состоянием самой исходной породы. При определенных условиях воздействие ОВ на породы может приводить к кинетической стабилизации наиболее лабильной части минеральных компонентов.

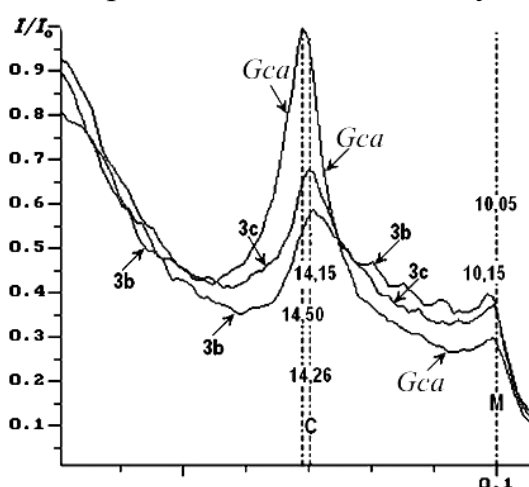


Рис.4. Рентгendifрактограммы недекальцированных образцов (3b-вариант без сушки, 3c-вариант с сушкой, Gca-исходная порода)