

УДК 549.62:543.8:547.9:548.734'737

© Коллектив авторов, 2011

Шинкарев А.А. (мл.), Исламова Г.Г., Губайдуллина А.М., Лыгина Т.З. (ФГУП «ЦНИИГеолнеруд»), Гиниятуллин К.Г., Шинкарев А.А., Кринари Г.А. (КФУ)

ДИАГНОСТИКА ОРГАНИЧЕСКОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ В ГЛИНИСТЫХ ПОРОДАХ

*Изучено связывание ОВ глинистыми минералами в экспериментах, моделирующих трансформацию глинистой породы с высоким содержанием диоктаэдрических 2:1 фаз при ее взаимодействии с разлагающимися растительными остатками. Комплексом современных методов показано, что связывание ОВ в форме, устойчивой к обработке 30%-й H_2O_2 , сопряжено с изменением реальной структуры глинистых агрегатов. Заполняя промежутки между тонкими пакетами слоистых силикатов и смектитовыми слоями, органические молекулы уменьшают дифракцию значительной части кристаллического вещества, нарушая постоянство базальных межплоскостных расстояний и (или) плоскостность слоев. Адсорбционно-люминесцентный и термогравиметрический анализы недороги и доступны для применения в качестве дополнения к рентгенографическому фазовому анализу при количественной оценке содержания смектитовой составляющей в бентонитовых отложениях. **Ключевые слова:** глинистые минералы, органическое вещество, природные органоглины, рентгенографический фазовый анализ.*

*The binding of organic matter by clay minerals was studied in experiments simulating the transformation of clay rock with a high content of dioctahedral 2:1 phases during its interaction with decomposing plant residues. By complex of modern methods it is shown, that fixation of organic substance in forms resistant to H_2O_2 treatment is related to change of actual structure of clay aggregates. Penetrating into slits between thin particles of layer silicates and smectite layers, organic molecules output from diffraction a considerable part of crystalline substance, breaking a constancy and (or) plane-parallel arrangement of its interlayer distances. The adsorption-luminescence analysis and the thermogravimetric analysis are low-cost and easy to apply as a complement to X-ray diffraction determinations of expandable clay content in bentonite deposits. **Key words:** clay minerals, organic matter, natural organoclay, the radiographic phase analysis, XRD analysis.*

Глинистые породы, в сравнении с другим минеральным сырьем, широко представлены в приповерхностной части земной коры, относительно недороги и комплексны окружающей среде (экологичны). Поэтому среди широкого круга литологов, минералогов, а также геологов, изучающих осадочные толщи, существует единая точка зрения, что глинистые минералы, в первую очередь смектиты и продукты их модификации, будут признаны как материалы 21-го столетия [6]. В индустриальном плане это связано с широкими пер-

спективами применения наноразмерных композиционных материалов — органоглин и полимерных нанокомпозиатов. В экологическом аспекте это обусловлено тем, что в настоящее время поиск сорбентов, наиболее эффективных для экологизации производственной деятельности в части защиты окружающей среды от загрязнения, предполагает в значительной мере использование природных объектов. При оценке пригодности глинистых пород для получения нанокомпозиционных материалов и геосорбентов к минеральному сырью могут быть предъявлены очень жесткие требования. Тогда при разработке соответствующих методик и технологий необходимо будет учитывать возможное присутствие в них природных органо-смектитовых наноразмерных структур по типу композиатов.

Наибольшей потенциальной способностью к взаимодействиям с органическими веществами обладают смектиты (монтмориллонит, бейделлит). Это глинистые минералы, способные к структурному набуханию, сорбционные свойства которых определяются высокой степенью дисперсности, высокоразвитой внутренней (межслоевой) поверхностью и наличием электрического слоевого заряда. Обычной современной практикой диагностики смектитовой компоненты в глинистых породах, корках выветривания и почвах является качественная и количественная интерпретация данных рентгенографического фазового анализа по базальным отражениям от ориентированных препаратов до и после их соответствующих обработок. Для неупорядоченно смешанослойных образований из компонент слюды, смектита и вермикулита используются программы подбора теоретических моделей, для которых теоретически рассчитанные дифракционные спектры приводятся в соответствие с зарегистрированными экспериментально от объектов с заданным составом межслоевых промежутков [8, 9]. При этом обычно не учитывают вполне очевидную возможность изменения дифракционных картин в малоугловой области спектра за счет связывания органических компонент на поверхности глинистых частиц и в лабильных межслоевых промежутках в форме, устойчивой к обработке 30%-й H_2O_2 , которая вышеописанным способом не проявляется. Таким образом, полностью игнорируются артефакты, которые могут быть обусловлены вариациями в толщине лабильных пакетов из-за связывания разных по размерам органических молекул и радикалов в межслоевых промежутках. Нами разработаны новые методические подходы к оценке органической компоненты в природных глинистых породах.

Главным источником монтмориллонитовых глин — бентонитов — являются пласты преобразованного вулканического пепла, но в пределах Центральной России значимых месторождений подобного типа нет. В качестве альтернативных используются вторичные бентониты, отложенные в солоноватоводных или пресноводных бассейнах [3] за счет продуктов деградации вторич-

Содержание углерода и некоторые характеристики термического поведения фракции <2,5 мкм образцов, полученных в эксперименте с декарбонизированной «лингуловой глиной»

Вариант опыта	C _{орг} , %	Общая потеря массы при нагревании в атмосфере воздуха, %			
		до 150 °С	200-400 °С	400-600 °С	до 700 °С
Исходная порода (не взаимодействовавшая с ОВ)	1,0	4,2	2,2	3,8	11,6
Взаимодействие с ОВ: при постоянной влажности при периодической сушке	2,2	4,4	3,7	4,5	14,2
	2,6	4,2	4,7	5,3	16,0

ных слюд при активном участии биокосных явлений. В этом случае доминирующая потребность биоценозов в калии реализуется путем его удаления из межслоевых промежутков слюд при синхронной замене части Al³⁺ на Si⁴⁺ в тетраэдрических сетках. Возможность присут-

ствия органических метаболитов, обеспечивающих разложение силикатов, следует учитывать и при оценке сорбционной способности. Растворитель взаимодействует с твердым телом только через его поверхность, поэтому сорбция минералами тяжелых металлов и органических веществ в абиогенной системе может сильно отличаться от той, которая действительно имеет место в природных объектах [2].

Зонами наиболее интенсивного взаимодействия ОВ с глинистыми минералами и реализации биокосных процессов являются неконсолидированные осадки, особенно при аридном типе литогенеза, и почвы. Начиная с девона образование, разрушение, снос и перетолжение материала почв или их погребение являются постоянным звеном осадочного процесса. По этой причине комплексное изучение реальной структуры глинистых минералов, включая связывание ими ОВ в устойчивой к окислительной деструкции форме, проводилось в экспериментах, моделирующих отрицательную трансформацию в почве по исходной глинистой породе с высоким содержанием образованных по смектиту диоктаэдрических слюд и фаз смектит–иллит при их взаимодействии с разлагающимися растительными остатками. В качестве исходного для модельных экспериментов использовался образец так называемых лингуловых глин, залегающих в основании полифациальной толщи казанского яруса верхней перми P₂ kz₁¹ (гваделупской эпохи по современной международной шкале), отобранный из стратотипического разреза вблизи г. Елабуги [4]. Диагностику органической и смектитовой составляющей проводили в фракции <2,5 мкм, которую выделяли методом отмучивания устойчивой суспензии после обработки образцов СН₃СООН (1 моль/л), отмывки их дистиллированной водой с последующей многократной обработкой в течение 7–10 дней Н₂О₂ (30%) при комнатной температуре.

Результаты элементного анализа (CHNS/O анализатор PE 2400 Series II производства Perkin Elmer) тонкой фракции декарбонизированной «лингуловой глины» показали, что часть ОВ сохраняется после обработки Н₂О₂ (30%) и в исходном образце, и после инкубации с разлагающимися растительными остатками. Но после 3 лет инкубации происходит увеличение более чем в 2 раза содержания устойчивого к окислительной деструкции C_{орг}, что особенно заметно в варианте с периодической сушкой (таблица). Результаты термического анализа (синхронный термоанализатор STA 409 PC Luxx производства Netzsch) показали, что общая потеря массы при нагреве до 700 °С существенно различается и, так же как и по содержанию инертного С, образует закономерный ряд: ил исходной декарбонизированной породы < ил образца, который инкубировался с растительными остатками при постоянной влажности < ил образца, инкубированного при периодической сушке (таблица).

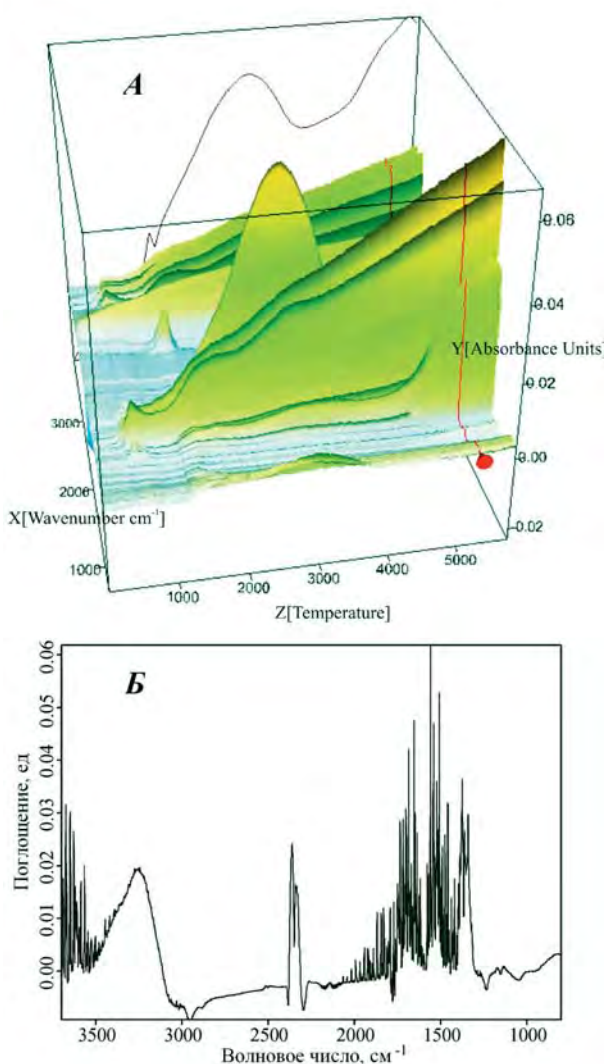


Рис. 1. Суммарное 3D-изображение ИК-спектров, полученных при анализе газов, выделившихся при нагревании до 1000 °С фракции <2,5 мкм образца «лингуловой глины», инкубированного с разлагающимися растительными остатками при постоянной влажности с наложенным изображением Грамм-Шмидт кривой и временной шкалой нагрева (А) и выделенный ИК спектр газов при температуре 900 °С (Б). Анализ в атмосфере аргона

Исследование качественных характеристик выделяющихся при нагреве продуктов проводили на синхронном термоанализаторе STA 409 PC Luxx производства Netzsch, совмещенном с внешней газовой ячейкой Фурье-ИК спектрометра Tensor 27 производства Bruker. На рис. 1А приведено 3D-изображение, полученное в результате совмещенного ТГ-Фурье-ИКС эксперимента. По Грамм-Шмидт линиям термического анализа для глины после инкубации регистрируются три широкие области с максимумами при 259, 530 и ~960 °С. Уширение максимумов для инкубированной глины однозначно свидетельствует о возрастании сложности состава и гетерогенности ОВ. Наличие в средней ИК-области большого количества полос указывает на сложный состав смеси. Для инкубированного образца (рис. 1Б) идентифицируется широкая полоса в области 3000–3500 см⁻¹, которую можно отнести к колебаниям ОН-групп. В этой области проявляются также валентные колебания в N–H в аминогруппах. В интервале температур 730–1000 °С наблюдается резкий рост интенсивности ряда полос в области 1330–1380 см⁻¹, характерной для колебаний C–N углеродсодержащих компонентов; также проявляется дублет 1170–1130 см⁻¹ слабой интенсивности.

Доминирующим глинистым минералом в «лингуловых глинах» является вторичная слюда, образованная при низкотемпературной иллитизации смектита [1] в условиях максимальной трансгрессии казанского моря. Кроме хлорита с малым содержанием дефектных «бруситовых» сеток, вызывающих небольшое разбухание с этиленгликолем, присутствуют неупорядоченно смешанослойные фазы. Изменения их спектров (дифрактометр ДРОН–3М) при разных состояниях препарата, как и слишком высокое отношение амплитуды отражения 14,5 Å к амплитуде 7,13 Å рефлекса исходного образца (рис. 2) не позволяет ограничить состав смешанослойных фаз только компонентами слюды и смектита. Присутствует еще и компонента ≈12,4 Å высокозарядного смектита (диоктаэдрического вермикулита?), фиксированная и ранее в процессах преобразований системы иллит–смектит [8].

Для сравнения на рис. 2 приведены спектры глины из речной неогеновой долины, образовавшей эрозионный врез в осадочной толще верхней перми. Ее можно рассматривать как промежуточный продукт деградации в пресноводной обстановке вторичных слюд, которая в итоге приводит к образованию смектита, формирующего при наличии соответствующего бассейна месторождения бентонитовых глин Биклянского типа.

По форме дифракционных максимумов от смешанослойных фаз, а следовательно, по их составу и структуре, объекты очень близки, хотя пермская глина сформирована аградацией, а глина долины неогена — деградацией. Оба процесса явно имеют биогенную природу. При очень низкой подвижности и растворимости глинозема в нейтральных средах нельзя объяснить снижение слоевого заряда при частичной замене Al³⁺ на Si⁴⁺ без наличия реакционно-способного ОВ непосредственно между 2:1 слоями силиката. Появление в системе компоненты высокозарядного смектита подтверждает это.

Изменения структурного облика глинистой составляющей «лингуловых глин» после 3 лет инкубации с разлагающимися растительными остатками отчетливо проявились на спектрах дифракции от ориентированных препаратов фракции <2,5 мкм (рис. 2). Значительно уменьшилась интенсивность и выросла ширина первого базального рефлекса, и он переместился с 14,5 к 14,1 Å. При насыщении этиленгликолем максимум исходного образца смещается к 16,5 Å, как и для глины неогена, и становится еще шире. У образца, инкубированного при постоянной влажности, он превращается в пологое плато, ограниченное значениями межплоскостных расстояний в интервале d от 14,3 Å — 001 хлорита до 19,8 Å, и появляется слабый максимум 16,9 Å, отвечающий рефлексу 001 собственно смектита с этиленгликолем. Для образца, инкубированного при периодической сушке, этот максимум проявляется более рельефно, но на остальных участках спектры обоих образцов совпадают практически полностью. Поэтому на рис. 2 спектры для данного варианта обработки не приводятся.

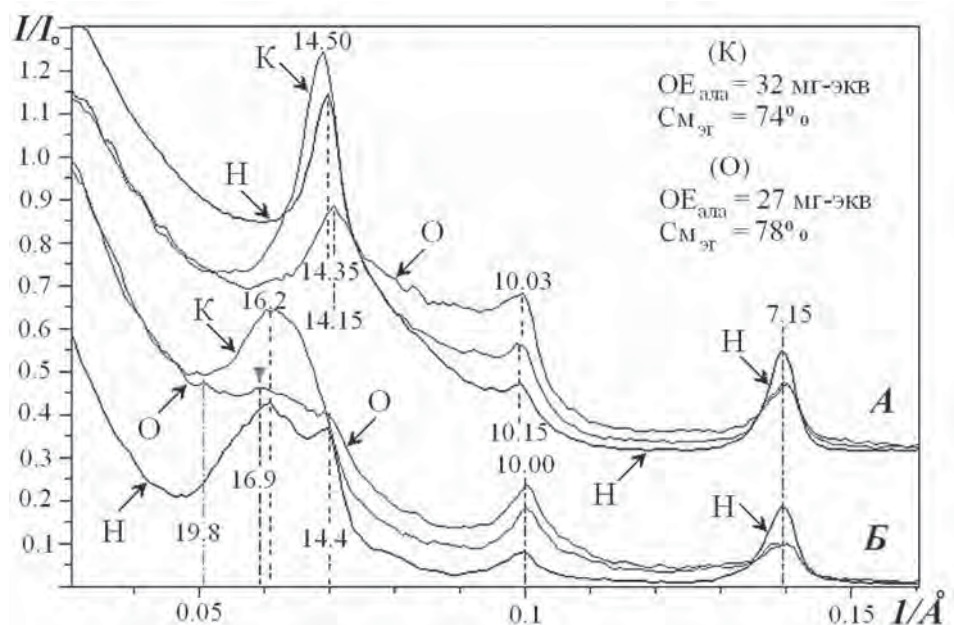


Рис. 2. Фрагмент дифракционных спектров базальных отражений фракции <2,5 мкм воздушно-сухих (А) и насыщенных этиленгликолем (Б) образцов в экспериментах с декальцированной «лингуловой глиной»: К — исходный декальцированный образец (контроль); О — после инкубации с разлагающимися растительными остатками при постоянной влажности (60 % от капиллярной влагоемкости); Н — глина из неогеновой долины. OE_{ала} — обменная емкость по методу АЛА; SM_{эг} — содержание смектита по термогравиметрическому методу

Следовательно, в ходе эксперимента реализовалось увеличение степени гетерогенности системы из 2:1 слоев и лабильных межслоевых промежутков, не все из которых при насыщении этиленгликолем создавали пакеты смектита со строго постоянной толщиной 16,8 Å, что нарушало периодичность структуры по нормали к слоям — оси c^* . Причина этого явления вполне очевидна и сводится к проникновению в структуру смектита разных по составу и размерам органических компонентов.

Метод адсорбционно-люминесцентного анализа (АЛА) разработан М.В. Эйришем с соавторами [5] и широко применяется для оценки качества бентонитовых глин. Он основан на способности смектитов адсорбировать люминесцентный краситель — родамин 7Ж — после полной диспергации и пептизации глинистых частиц цитратом Na. За содержание смектитовых (монтмориллонитовых) компонент по методу АЛА принимается в условной шкале величина обменной емкости (ОЕ) образца по родамину 7Ж, поскольку для чистого монтмориллонита она равна 100 мг-экв/100 г. Принцип этого метода основан на специфике сорбции люминофора родамин 7Ж поверхностями 2:1 слоев смектита, в отличие от адсорбции на сколах или иных фрагментах структур силикатов. Его люминесценцию гасит только образование связи донорно-акцепторного типа с группами (ОН) октаэдрических сеток [7]. По данным метода АЛА содержание поверхностей смектита, способных фиксировать родамин 7Ж, в модельных образцах уменьшилось на 5 %, т.е. только 5 % активных центров (~15 % их исходного содержания) оказалось заблокировано внедрившимся ОВ. В то же время рентгеновская дифрактометрия фиксирует уменьшение количества способных давать вклад в дифракцию пакетов более чем в 1,5–2 раза. Таким образом, по результатам определения ОЕ с использованием родамина 7Ж слой 2:1 и их лабильные пакеты в исходной фракции при инкубации с разлагающимися растительными остатками почти полностью сохраняются.

Недавно был предложен термогравиметрический метод определения концентрации лабильных межслоевых промежутков в образцах глинистых пород и почв, позволяющий проводить аппроксимацию содержания смектитов по измерению потери массы между 100 и 450 °С образцов, насыщенных этиленгликолем и предварительно насыщенных Mg [9]. По данным термогравиметрического метода содержание набухающей компоненты в модельных образцах за 3 года инкубации с разлагающимися растительными остатками практически не изменилось (рис. 2).

Таким образом, путем модельных экспериментов по биологической деградации глин установлено, что для системы иллит–смектит биогенный фактор является определяющим в процессе их взаимных переходов, включая образование залежей вторичных бентонитов.

Выявлено, что в процессе биогенного разложения диоктаэдрических слюд прежде всего затрагивается межслоевое пространство, куда способен проникать широкий спектр органических соединений; они принимают участие и в изоморфных замещениях $Al^{3+} \leftrightarrow Si^{4+}$, меняющих слоевой заряд. При этом структура самих слоев долго сохраняет устойчивость к гипергенным воздействиям.

Показано, что снижение интенсивности дифракционных картин в области малых углов может быть вызвано не аморфизацией минеральной составляющей, а связыванием органического вещества сложной природы и состава в устойчивую к окислительной деструкции форму и формированием органо-смектитовых нанокомпозиций с неупорядоченной по оси c^* структурой, в которых органические компоненты локализованы как на поверхности глинистых частиц, так и в лабильных межслоевых промежутках. Их присутствие сужает возможности рентгенографического фазового анализа как базового метода изучения состава глинистых минералов в зонах гипергенеза. Для условий, допускавших или допускающих интенсивное взаимодействие глинистых минералов с органической компонентой, необходимо проводить диагностику и количественную оценку содержания составляющей смектита комплексом независимых методов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крибари Г.А., Храмченков М.Г. Низкотемпературная иллитизация смектита как биокосный процесс // ДАН. — 2005. — Т. 403. — № 5. — С. 664–669.
2. Крибари Г.А., Шинкарев А.А., Гиниятуллин К.Г. Биогенная и биогенная деградация минералов: различия, механизмы и практические приложения // Зап. РМО. — 2005. — Ч. 134. — № 1. — С. 17–32.
3. Минералогия верхнепермского и мезокайнозойского комплексов Республики Татарстан / Под ред. И.А. Ларочкиной, Е.М. Аксенова. — Казань: Изд-во КГУ, 2007.
4. Стратотипы и опорные разрезы верхней перми Приказанского района. — М.: ГЕОС, 1998.
5. Эйриш М.В., Бацко Р.С., Солдатова Н.С. Способ определения обменной емкости глин. А.С. СССР № 478245. — БИ. — 1975. — № 27.
6. Bergaya F., Lagaly G. General introduction: clays, clay minerals, and clay science // Handbook of Clay Science. V. 1. Developments in Clay Science / Ed. by F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly. — Amsterdam: Elsevier Ltd, 2006. — P. 1–18.
7. Eirish M.V., Tretjakova L.I. The role of surface layers in the formation and change of the crystal structure of montmorillonite // Clay Miner. — 1970. — V. 8 — P. 255–266.
8. Nieto F., Abad I., Azañón J.M. Smectite quantification in sediments and soils by thermogravimetric analyses // Appl. Clay Sci. — 2008. — V. 38. — P. 288–296.
9. Sakharov B.A., Lindgreen H., Salyn A., Drits V.A. Determination of illite-smectite structures using multispecimen x-ray profile fitting // Clays Clay Miner. — 1999. — V. 47. — P. 555–566.

УДК 537.32 + 549.731.13: 550.812

© Пирогов Б.И., Холошин И.В., 2011

Пирогов Б.И. (ФГУП «ВИМС»), Холошин И.В. (Кировский государственный педагогический университет)

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНЕТИТА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ПРАКТИКЕ ГЕОЛОГОРАЗВЕДОЧНЫХ РАБОТ

Исследованы термоэлектрические свойства магнетитов из руд основных генетических типов. Выявлены природные факторы, определяющие изменчивость термоЭДС минерала. Рассмотрены конкретные примеры решения прикладных задач при изучении и прогнозной оценке магнетитовых месторождений разных генетических и формационных типов. Ключевые слова: магнетит, генетические, структурные типы, термоэлектрические свойства минералов, генерации, прогнозная оценка.