

ДИАГНОСТИКА ОРГАНО-СМЕКТИТОВЫХ НАНОСТРУКТУР В ПОЧВАХ И ОСАДОЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

Методические рекомендации



**ДИАГНОСТИКА ОРГАНО-СМЕКТИТОВЫХ НАНОСТРУКТУР
В ПОЧВАХ И ОСАДОЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ**

Методические рекомендации

**КАЗАНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
2010**

УДК 631.4:552.14

ББК 26.31:40.3

Д 44

Печатается по решению Ученого совета ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт геологии нерудных полезных ископаемых»

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

Рецензенты:

доктор геолого-минералогических наук, профессор **А. И. Бахтин**
доктор геолого-минералогических наук, директор ФГУП ЦНИИгеолнеруд
Е. М. Аксенов

Д 44 Диагностика органо-сметитовых наноструктур в почвах и осадочных отложениях / А.А. Шинкарев (мл), К.Г. Гиниятуллин, А.М. Губайдуллина, Г.А. Кринари, Т.З. Лыгина, А.А. Шинкарев. – Казань: Казанский университет, 2010. – 28 с.

В методических рекомендациях кратко систематизирована информация об основных закономерностях органо-минеральных взаимодействий в межслоевых промежутках глинистых минералов с лабильной структурой. Описано применение комплекса методов для установления взаимосвязи между реальной структурой глинистых агрегатов и связыванием органического вещества в устойчивую к окислительной деструкции форму. Для выявления связи между обеднением дифракционных картин от ориентированных препаратов в малоугловой области с формированием органо-сметитовых комплексов с неупорядоченной по оси c^* структурой, рентгенографический фазовый анализ рекомендуется дополнять адсорбционно-люминесцентным анализом, элементным органическим анализом и комбинированными термическим анализом и Фурье-ИК спектроскопией.

Для научных работников, аспирантов и студентов, специализирующихся в области почвоведения, минералогии, геохимии, охраны и рационального использования окружающей среды.

УДК 631.4:552.14

ББК 26.31:40.3

**© Шинкарев (мл) А.А., Гиниятуллин К.Г.,
Губайдуллина А.М., Кринари Г.А.,
Лыгина Т.З., Шинкарев А.А., 2010**

© Казанский университет, 2010

Содержание

Введение	4
1 Органо-минеральные взаимодействия в межслоевом пространстве глинистых минералов с лабильной структурой	6
1.1 Проникновение органических веществ в межслоевое пространство	7
1.2 Полимеризация органических веществ в межслоевом пространстве	10
2 Диагностика смектитовой составляющей	12
2.1 Предварительная характеристика почвенного профиля	12
2.2 Рентгенографический фазовый анализ	14
2.3 Адсорбционно-люминесцентный анализ	17
3 Диагностика органической составляющей	18
3.1 Элементный органический анализ	18
3.2 Комбинированные термический анализ и Фурье-ИК спектроскопия	20
Заключение	22
Литература	24

Введение

Современные представления о трансформации глинистых минералов типа 2:1 на всех уровнях эпигенеза (или ранней диагенетической зоны, поздней диагенетической зоны, аншизоны и эпизоны, в англоязычных терминах) вполне обоснованы (*Янаскурт, 1999; Environmental mineralogy..., 2000; Merriman, 2002*). Что касается гипергенеза, то мы пока еще не располагаем теорией, дающей строго обоснованное описание механизмов структурно-вещественного преобразования горных пород и минералов в термодинамических условиях приповерхностной части земной коры, если в них участвуют механизмы биокосных взаимодействий. Они остаются наиболее дискуссионными и изученными только в самых общих чертах, хотя интерес к их исследованию в последние годы быстро возрастает (*Яхонтова, Зверева, 2000; Кринари с соавт., 2005б; Environmental mineralogy..., 2000; Hochella, 2002; Tazaki, 2006*). Примечательно, что при построении и анализе даже наиболее корректных в физико-химическом аспекте теоретических моделей гипергенного преобразования пород эти механизмы не учитывались. Физико-химические модели гипергенеза конструировались для условий, «... приближенных к влажному тропическому климату, где почти все органическое вещество почв перерабатывается в углекислоту и воду» (*Кашик, 1989, с. 38*). В то же время в гумусовых горизонтах почв реализуются принципиально иные способы достижения относительной устойчивости системы, чем в корах выветривания (*Шинкарев с соавт., 2003*). Поэтому механизмы внутрпочвенной трансформации глинистых минералов, в частности, содержащих лабильные межслоевые промежутки слоистых алюмосиликатов, становятся все более дискуссионными.

Для черноземов Молдовы, к примеру, увеличение относительного содержания иллитовых компонент во фракции с размером частиц <1 мкм уверенно связывают с селективным разрушением лабильной фазы. При этом отмечают, что выраженность процесса закономерно усиливается от обыкновенных к типичным и выщелоченным черноземам по мере нарастания увлажнения почв (*Алексеев, 1999; Алексеев с соавт., 2008*). На другом полюсе в качестве основной причины вызывающей накопление иллита и снижение содержания лабильных силикатов в илистой фракции верхней части профиля рассматривали процесс трансформации смектита в иллит (*Корнблюм с соавт., 1972а; 1972б*). Заметим, кстати, что если механизмы трансформации смектита в иллит при диагенезе вполне обоснованы и термодинамически непротиворечивы (*Кринари, Храмченков, 2005а*), то для уверенности в том, что формирование в почвах смешанослойных фаз иллит-смектит, идентичных диагенетическим, является обычным аградационным процессом, пока нет достаточных оснований. Это отмечалось в

одном из наиболее детальных обзоров, причем с указанием, что иллит может формироваться педогенно, но только при особых обстоятельствах (*Wilson, 1999*). Наконец, в качестве доминирующих форм трансформации смешанослойных фаз в верхней части профилей почв прерий, рассматриваются одновременно и простой процесс «деградации» - обратной трансформации иллита в смектит, и не полностью понятый процесс «аградации» смектита в иллит. Принимая эту точку зрения, придется допустить (*вслед за Velde, Meunier, 2008*), что главное различие, фиксируемое лабораторными методами в верхней части профиля, состоит в характере заполнения межслоевого пространства и что фиксация калия может быть обратимым процессом в относительно короткие промежутки времени.

Противоречие двух названных концепций, основанных на, казалось бы, вполне корректных экспериментальных данных, требует некоторых комментариев к особенностям поведения системы смектит-иллит. Количественные оценки, основанные на соотношениях интенсивности базальной дифракции, не могут отражать действительности, поскольку положение 17\AA рефлекса от неупорядочено смешанослойной фазы с преобладанием смектита мало зависит от содержания компоненты слюды, а его интенсивность, даже при отсутствии органических веществ, может меняться на полтора порядка. Нужно также иметь в виду, что усиление 10\AA рефлекса может происходить за счет биокосного разложения серицитизированных зерен КПШ, который менее устойчив, чем слюды (*Кринари с соавт., 2005б*). Взаимные переходы в системе иллит - смектит не ограничиваются только фиксацией или мобилизацией K^{1+} , они должны сопровождаться изменением слоевого заряда, прежде всего за счет частичной замены катионного состава тетраэдрических сеток, что при биокосных взаимодействиях должно реализоваться достаточно просто. Трансформация смектита в иллит может происходить и при низких РТ параметрах, но только в условиях резкой смены величины или знака Eh в системах, обеспечивающих свободную диффузию катионов (*Кринари с соавт., 2005а*). Такая низкотемпературная иллитизация идет без образования смешанослойных фаз как промежуточных продуктов. В профилях почв подобные ситуации наверно возможны, но только в крайне редких случаях. В то же время, из общих термодинамических принципов очевидно, что обратная трансформация в смектит любых низкотемпературных иллитов реализуется много проще, чем у слюд, возникших при повышенных РТ параметрах. Следовательно, однотипные почвенные профили могут сформироваться в различных регионах за существенно различные промежутки времени.

Упомянутые модели внутрпочвенной трансформации слоистых силикатов содержащих лабильные промежутки отталкиваются от хорошо известного явления обеднения дифракционных картин в малоугловой области спектра от почвообразующих пород к верхней части профиля лесо-

степных почв. Однако во всех рассмотренных выше случаях не принималось во внимание, что уменьшение интенсивности базальной дифракции смектитов может быть вызвано органическим веществом почв (ОВ) связанным на поверхности глинистых частиц и в межслоевых промежутках в форме устойчивой к обработке 30% H₂O₂.

В данных методических рекомендациях кратко систематизирована информация об основных закономерностях органо-минеральных взаимодействий в межслоевых промежутках глинистых минералов с лабильной структурой и описано применение комплекса современных методов для установления взаимосвязи между реальной структурой глинистых агрегатов и связыванием ОВ в устойчивую к окислительной деструкции форму.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 02-04-49981, № 05-04-49196, № 08-04-00952).

1 Органо-минеральные взаимодействия в межслоевых промежутках слоистых алюмосиликатов с лабильной структурой

Глинистые минералы могут реагировать с органическими соединениями различными способами (рис. 1). Нейтральные органические молекулы могут проникать в межслоевое пространство. Интеркалированные¹ молекулы, в свою очередь, могут замещаться другими. Молекулы воды в лабильных межслоевых промежутках могут вытесняться молекулами многих полярных органических веществ. Нейтральные органические лиганды могут формировать комплексы с межслоевыми катионами, которые могут замещаться различными типами органических катионов, что широко используется в промышленности для модификации бентонитов. Глинистые минералы, наконец, могут взаимодействовать с различными типами полимеров и модифицированные органо-глины все шире используются в производстве глино-полимерных нанокомпозитов.

Обширная литература, касающаяся взаимодействий глинистых минералов с индивидуальными и полимерными органическими молекулами, периодически обобщалась в обзорах (*Mortland, 1970; 1986; Theng 1974; 1979; Lagaly et al., 2006; Theng et al., 2008*). Целесообразно более подробно рассмотреть два случая органо-минеральных взаимодействий в меж-

¹ В узком смысле интеркаляцией называют проникновение молекул ряда органических веществ (гидразин, диметилсульфоксид и др.) в межслоевое пространство глинистых минералов группы каолинита 1:1 (*Lagaly et al., 2006*). Здесь и далее термин используется в широком смысле, подразумевая лабильные межслоевые промежутки слоистых алюмосиликатов, не превышающие 20-30 Å (*Fornes, Paul, 2003*).

слоевых промежутках. Первый случай – интеркалирование смектитов относительно простыми органическими молекулами, приводящее к формированию регулярных тактоидов, с межслоевыми расстояниями, превышающими толщину исходного 2:1 слоя. Второй случай – глинополимерный нанокомпозит, полученный, *in situ* полимеризацией, когда она происходит непосредственно в межслоевом пространстве и постепенно развиваясь, изменяет дисперсионное состояние смектита от интеркалированного до эксфолиированного (деламинарование с исчезновением регулярных тактоидов частиц).

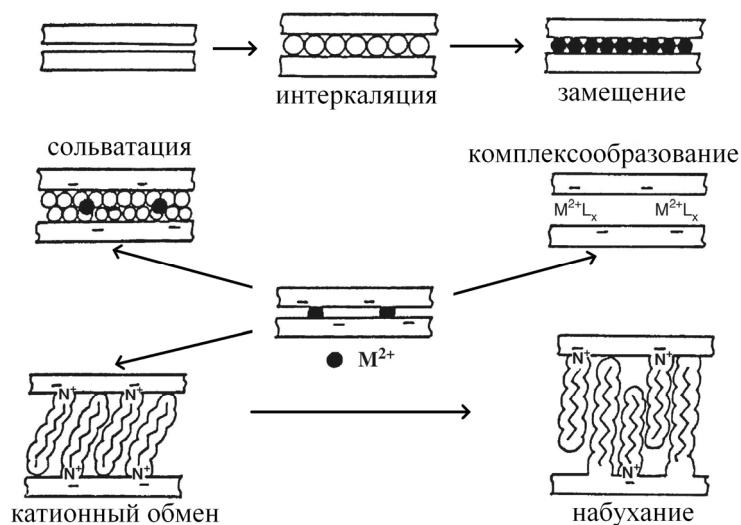


Рис. 1. Реакции в межслоевых промежутках глинистых минералов (*Jasmund, Lagaly, 1993*).

Анализ этих двух случаев представляется конструктивным именно потому, что они способны привести к резко контрастным изменениям картин рентгеновской дифракции от ориентированных препаратов в малоугловой области. Общеизвестно, что первый приводит к появлению целочисленного спектра 00L рефлексов от расстояния d_{001} , сильно смещенного в малоугловую область, а последний – либо к существенному ослаблению, либо к полному исчезновению базальных рефлексов от смектитов на дифракционных картинах.

1.1 Проникновение органических веществ в межслоевое пространство

Сорбция нейтральных молекул смектитами обеспечивается самыми различными механизмами, включающими водородные связи, ион-дипольные взаимодействия, координационные связи, кислотно-основные взаимодействия, перенос заряда, и ван-дер-ваальсовские силы (*Theng, 1974; Jasmund, Lagaly, 1993; Lagaly et al., 2006*). Полярные молекулы, такие как спирты, амины, амиды, кетоны и альдегиды образуют со смектитами интеркаляционные комплексы. Интеркалируются даже кислоты (*Ogawa et al., 1992*). Насыщение лабильных межслоевых промежутков этиленгликолем или глицерином давно используется для рутинной диагностики смектитов, которые обычно дают рефлексы в интервале 17.0-17.7 Å, соответствующие двойному слою интеркалированных молекул. Точно

так же, для оценки суммарной (внешней и внутренней) удельной поверхности смектитов, использовалась и сорбция этих соединений из паровой фазы (Madsen, 1977). Связывание аминокислот обусловлено катионным обменом и/или комплексообразованием (Theng, 1974, 1979) в зависимости от рН среды. Поскольку компенсирующие заряд катионы обычно гидратированы, смектиты в природном состоянии гидрофильны и в присутствии воды слабо взаимодействуют с гидрофобными органическими соединениями (Theng, 1974). Однако было показано, что при определенных условиях (рН, вид обменных катионов), некоторые смектиты могут сорбировать заметное количество неионных органических соединений из водных растворов (Laird et al., 1992; Weissmahr et al., 1997; Boyd et al., 2001; Johnston et al., 2001).

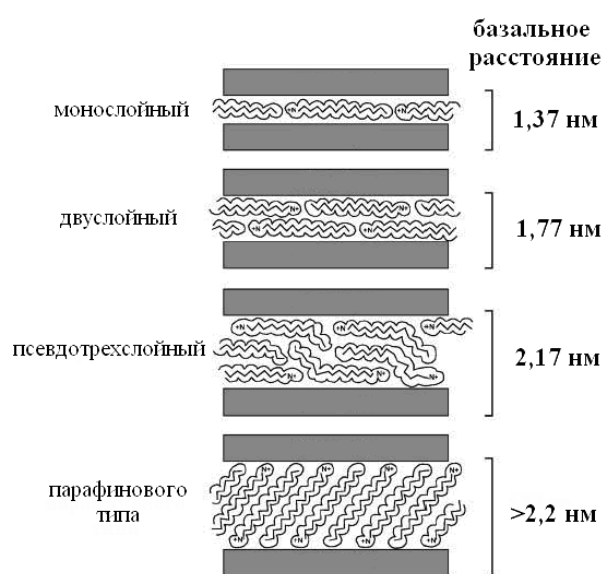


Рис. 2. Возможные расположения длинноцепочечных четвертичных катионов аммония (тетрадецилтриметиламмоний) в межслоевом пространстве лабильных силикатов типа 2:1 (Jaynes, Boyd, 1991).

более или менее упорядочено лежащими органической цепями. Здесь расположение органических катионов сильно зависит и от длины цепи и от слоевого заряда. Мономолекулярный слой ($d_{001}=1.37$ нм) характерен для случая, когда удельная поверхность катиона меньше, чем удельная поверхность на обменном участке (рис. 2). Когда поверхность, занятая органическим катионом, превышает поверхность на обменном участке, может быть получен двойной слой, при увеличении d_{001} до 1.77 нм. С высоко зарядными слоистыми силикатами типа 2:1 (например, вермикулитами), предпочитается расположение парафинового типа, приводящее к еще

Катионный обмен является основным механизмом, лежащим в основе сорбции смектитами органических катионов, которая, в свою очередь, стала основой производства органо-алюмосиликатных комплексов. Хотя было показано, что распределение органических катионов на силикатной поверхности может быть обусловлено не только электростатическими, но и ван-дерваальсовскими взаимодействиями между алкильной цепью и силикатной поверхностью или взаимодействиями друг с другом (Bujdak et al., 2003; Jacobs, Schoonheydt, 2001). Что касается смектитов, интеркалированных длинноцепочечными ионами четвертичного аммония ($[\text{CH}_3]_3\text{NR}^+$), то большая часть их межслоевого пространства занята

большим базальным расстояниям ($d_{001} > 2.2$ нм) (Slade et al., 2004; Lagaly et al., 2006).

Таким образом, органо-алюмосиликатные комплексы могут характеризоваться картинами базальной рентгеновской дифракции от воздушно-сухих препаратов с наличием в малоугловой области рефлексов при значениях d_{001} существенно больших, чем у исходного смектита. Например, коммерческие монтмориллонитовые композиты под общей торговой маркой Cloisite (производство Southern Clay Products Inc., USA) характеризуются базальными расстояниями от 18,4Å (Cloisite 30B) до 33,0Å (Cloisite 15A), тогда как у исходного монтмориллонита (Cloisite Na⁺) оно составляет только 11,4Å (Burgentzlé et al., 2004).

Представляется вполне очевидной возможность проникновения низкомолекулярных компонентов ОВ в лабильные межслоевые промежутки глинистых минералов непосредственно в процессе почвообразования. Сама по себе она не вызывала особых возражений и тем более дискуссий, которые появились, вероятно, после серии работ канадских исследователей по изучению сорбции бентонитом (смектитом) фракции водорастворимого ОВ (со средней молекулярной массой 670 дальтон) с большим содержанием кислородсодержащих функциональных групп, выделенной из иллювиального (Bh) горизонта подзола (Schnitzer, Kodama, 1966; 1967).

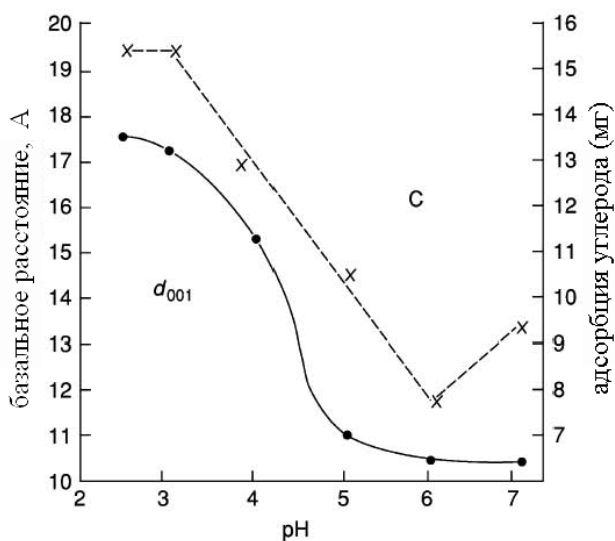


Рис. 3. Влияние pH на базальное расстояние (d_{001}) и адсорбцию фульвокислоты монтмориллонитом (Schnitzer, Kodama, 1966).

Они показали, что межслоевая сорбция этой фракции ОВ Na-монтмориллонитом была pH-зависимой, с максимальными значениями d_{001} в кислой области и не наблюдалась выше pH 5.0 (рис. 3). Перегиб наблюдался в области, близкой к pK исследованной фракции ОВ. Авторы пришли к выводу, что при низких значениях pH, неотдиссоциированные молекулы проникают в межслоевые промежутки, вытесняя воду, скоординированную межслоевым катионом. По мере увеличения pH, за счет диссоциации кислых функциональных

групп, происходит увеличение отрицательного заряда, что усиливает отталкивание органических макромолекул от отрицательно заряженной поверхности глины. Ими также было показано, что сорбция фракции ОВ из подзола и, соответственно, базальные расстояния, зависят от вида обменного катиона на монтмориллоните (Kodama, Schnitzer, 1968). Примерно в

то же время были получены экспериментальные свидетельства межслоевой сорбции монтмориллонитом бактериальных полисахаридов с гораздо большими молекулярными массами (*Clapp et al., 1968; Olness, Clapp, 1973*).

Затем в разное время и разными исследователями были получены экспериментальные свидетельства присутствия органических компонентов сложной природы в лабильных межслоевых промежутках глинистых минералов самых различных природных почв (*Kodama, Schnitzer, 1971; Satoh, Yamane, 1971; Moinereau, 1977; Theng et al., 1986; 1992; Righi et al., 1995*). Однако точка зрения, согласно которой органические макромолекулы могут внедряться в лабильные межслоевые промежутки непосредственно в почвенных условиях не стала популярной. Произошло это, скорее всего, не из-за неприятия самой возможности присутствия высокомолекулярного ОВ между слоями, сколько из-за не слишком удачной первоначальной формулировки в соответствии с которой эти органические макромолекулы должны были изначально существовать вне межслоевых промежутков, а затем проникать туда при появлении каких либо условий.

1.2 Полимеризация органических веществ в межслоевом пространстве

Адсорбция полимеров глинистыми минералами, даже после их модификации, обычно не приводит к эксфолиации, которая является основным требованием при производстве глино-полимерных нанокомпозитов для промышленного применения. Как перспективный подход рассматривается полимеризация в межслоевом пространстве. Реакции полимеризации и поликонденсации в лабильных межслоевых промежутках были описаны для многих мономеров. Их могут инициировать активные центры на поверхностях слоистых алюмосиликатов (*Eastman et al., 1996*) или органические молекулы, внесенные в реакционную смесь (*Bergaya, Kooli, 1991*). Описана предварительная иммобилизация в межслоевых промежутках молекул инициирующих полимеризацию (*Weimer et al., 1999*).

Согласно одной из наиболее распространенных точек зрения гумусовые вещества (ГВ), как специфические почвенные полимеры, образуются в результате синтеза из продуктов распада биологических макромолекул и микробных метаболитов, характерной особенностью которого является каталитическое окисление фенолов и (или) полифенолов до семихинонов и хинонов и последующая их поликонденсация с аминокислотами и (или) пептидами. В особенно подробных схемах некоторое значение придается и конденсации последних с редуцирующими сахарами (реакция Майярда). Считается, что реакции гумификации постоянно протекают в

почве и определяющим фактором является наличие в почве моно- или олигомеров фенольных и аминокислотных соединений (Орлов, 1990).

Начиная с 80-х годов, тайванскими, японскими и, отчасти, американскими исследователями было показано, что эти реакции могут эффективно катализироваться первичными и вторичными минералами, встречающимися в почве. В экспериментах с глинистыми минералами в качестве катализаторов использовали, например, Са-иллит (Wang et al., 1985), монтмориллонит, иллит, каолинит (Wang et al., 1978), Са-нонтронит и Са-каолинит (Wang, Huang, 1987; 1989), вермикулит (Shindo, Huang, 1985). В экспериментах с использованием в качестве фенольного источника гумусовых веществ раствора гидрохинона, забуференного при рН 5,5, было показано, что максимальной каталитической активностью обладают монтмориллонит и вермикулит. Во всех экспериментах было показано, что глинистые минералы с кристаллической решеткой 2:1 всегда обладают большей каталитической активностью, чем глины с мотивом 1:1.

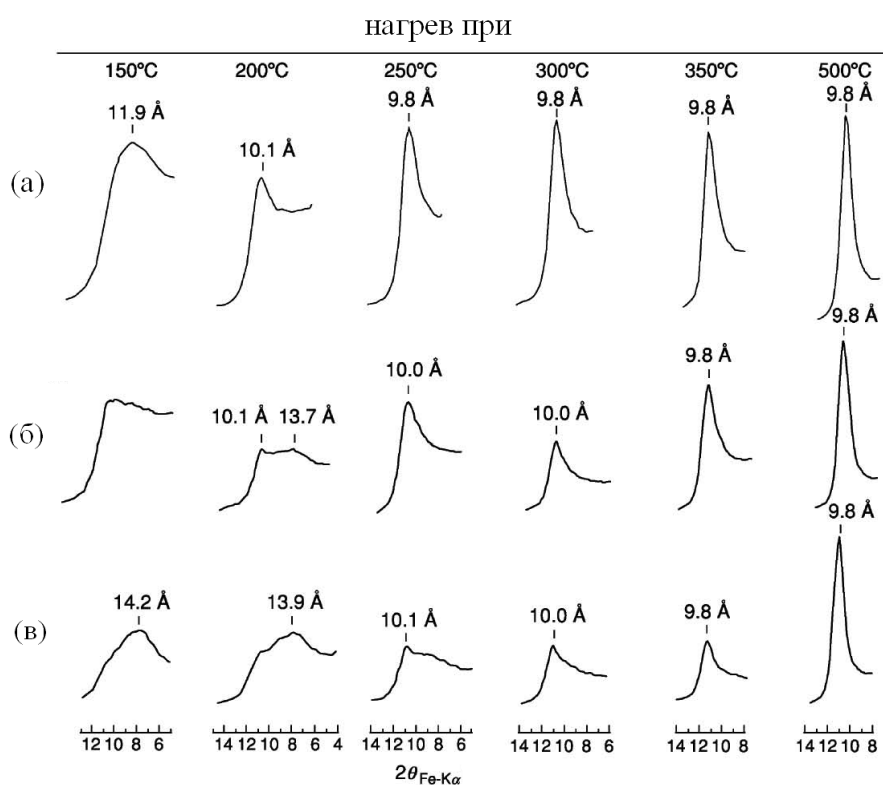


Рис. 4. Рентгендифрактограммы Са-нонтронита, модифицированного размещением гуминовых макромолекул в межслоях, посредством полимеризации гидрохинона и реакций связывания: (а) Са-нонтронит; (б) и (в) комплекс Са-нонтронита с гуминовыми макромолекулами до и после экстракции раствором NaOH, соответственно (Wang, Huang, 1986).

Таким образом, любой потенциальный мономерный фенольный предшественник ГВ, например, гидрохинон, может быть трансформирован в водном растворе в присутствии глинистых минералов в гуминовые макромолекулы и связан в межслоевом пространстве. Очень наглядны ре-

зультаты эксперимента с Са-нонтронитом (Fe (III) – смектит) (Wang, Huang, 1986). Как видно на рис. 4 уменьшение содержания ОВ в органо-смектитовом комплексе при нагревании между 150 и 500 °С сопровождается уменьшением величин базальных расстояний. При этом большая часть межслоевых органических макромолекул не удаляется обработкой раствором NaOH. Поэтому, возможность образования макромолекул ОВ в межслоевом пространстве слоистых алюмосиликатов с лабильной структурой в процессе каталитической поликонденсации и полимеризации мономерных предшественников, заслуживает близкого внимания.

2 Диагностика смектитовой составляющей

2.1 Предварительная характеристика почвенного профиля

Результат внутрипочвенной трансформации глинистых минералов можно оценить только в отношении некоторого прежнего состояния. Для почв на голоценовых отложениях хорошей аппроксимацией исходной материнской породы обычно служит горизонт С.

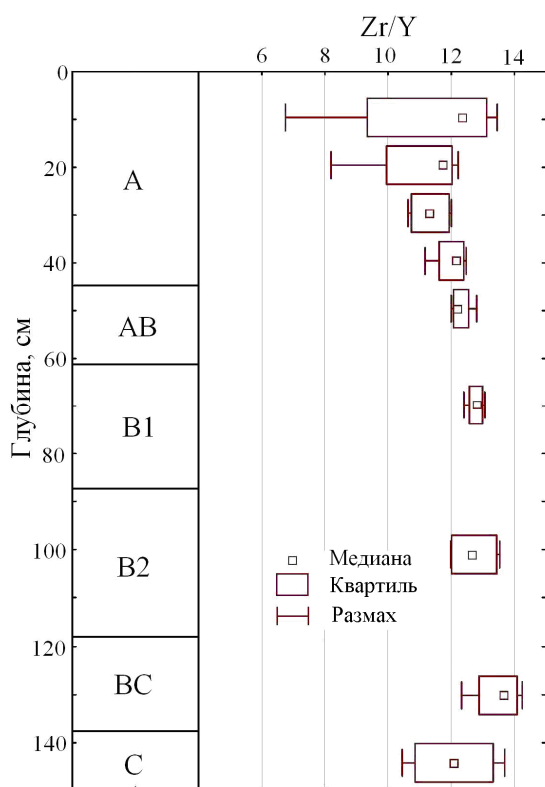


Рис. 5. Отношения концентраций стабильных элементов в профиле целинного выщелоченного чернозема. Сплавление с $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, с последующим выщелачиванием сплава водой и HCl. Анализ на ИСП-спектрометре Optima-2000DV.

Однако сравнение системы генетических горизонтов с горизонтом С может быть корректным только при наличии четких свидетельств того, что почвенный индивидуум сформировался в едином и относительно однородном отложении. В качестве надежных критериев литологической однородности почвенных профилей могут использоваться, например, отношения концентраций Ti, Zr и Y (Anda et al, 2009).

На рис. 5 приведены средние отношения Zr:Y, рассчитанные по результатам анализа образцов, отобранных из четырех вертикальных колонок на противоположных боковых стенках разреза целинного выщелоченного чернозема, по схеме предложенной американскими исследователями для характеристики индивидуального педона (Drees, Wilding, 1973). Постоянство отношений указывает на отсутствие ли-

тологической неоднородности.

Ослабление дифракции может быть связано с диспергацией глинистых частиц. Поэтому необходима характеристика распределения тонкодисперсных частиц по размерам в профиле конкретной почвы. Анализ гранулометрического состава (ГС) лесостепных почв часто затрудняется возможностью артефактов, обусловленных присутствием ОВ в верхней части почвенных профилей и вторичной аккумуляцией карбонатов в нижней части. Полезным инструментом являются проверенные процедуры подготовки почв и осадочных пород к рентгенографическому фазовому анализу тонкодисперсных минеральных фаз, удаляющие ОВ и карбонаты и не вызывающие изменений в структурном облике силикатных минеральных фаз (Крinari с соавт., 2007). Удобно проводить определение ГС методом лазерной дифракции во фракциях частиц с определенным стоксовым диаметром (например, <10 мкм). Пробоподготовка включает удаление из почвенных образцов карбонатов (1 моль/л CH_3COOH), и ОВ (многократная обработка 30% H_2O_2 при комнатной температуре), обработку 4% раствором пиррофосфата натрия, приготовление устойчивой суспензии и отбор пробы пипеточным методом после расчетной седиментации в столбе жидкости.

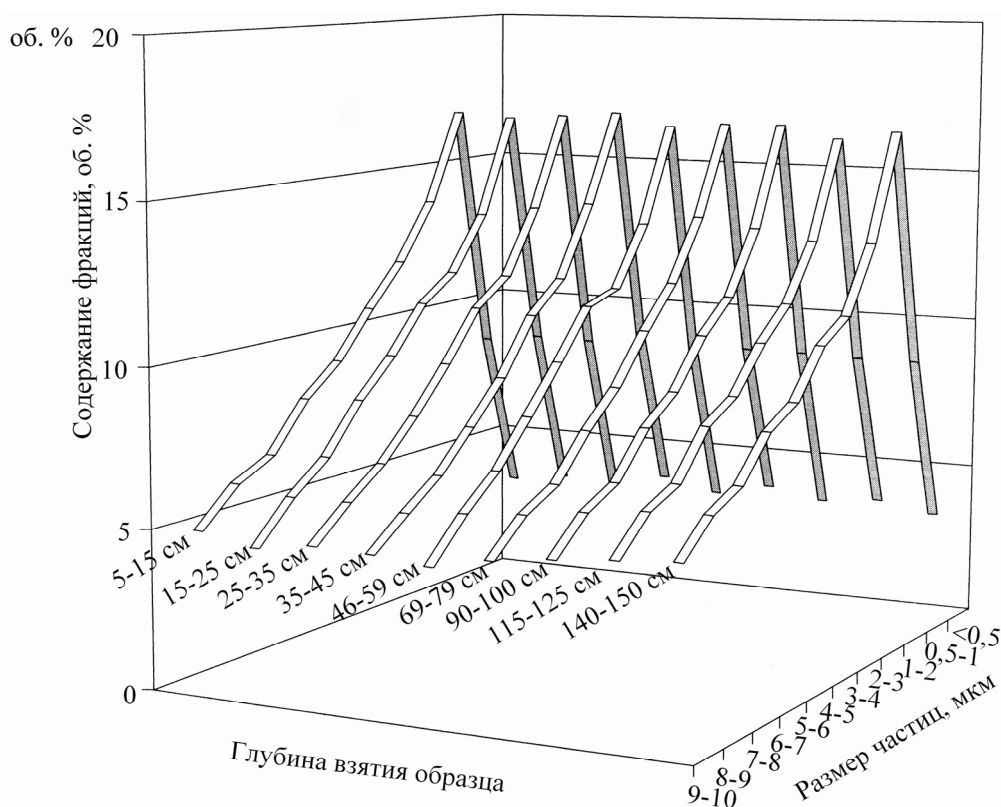


Рис. 6. Нормированное по содержанию фракции <10 мкм распределение частиц по размерам в профиле выщелоченного чернозема. Анализ на лазерном дифракционном микроанализаторе Analisette 22 производства Frich.

Результаты анализа ГС методом лазерной дифракции показывают однотипную картину распределения минеральных частиц по размерам во фракции со стоксовым диаметром <10 мкм в профиле выщелоченного чернозема (рис. 6). Величины коэффициента вариации (1.0-6.8) указывают только на очень слабую или слабую изменчивость в содержании размерных фракций.

2.2 Рентгенографический фазовый анализ

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. 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. Этот материал обобщен в работе Г.А. Кринари с соавторами (2007). Фракцию <2.5 мкм выделяются методом отмучивания устойчивой суспензии после обработки образцов 1 моль/л CH_3COOH , отмывки их дистиллированной водой с последующей многократной обработкой в течение 7-10 дней H_2O_2 (30%) при комнатной температуре. Ориентированные препараты из глинистых частиц для рентгенографического фазового анализа готовятся осаждением в центрифуге на поверхность покровного стекла.

Минеральный состав глинистой компоненты материнской породы целинного выщелоченного чернозема типичен для четвертичных суглинков. Аллотигенный (обломочный) хлорит и диоктаэдрические слюды присутствовали в делювиальной породе, небольшая примесь каолинита, очевидно, образовалась за счет разложения полевых шпатов (рис. 7). Наличие дифракции в области $14-10\text{\AA}$, исчезающей при насыщении этиленгликолем, связано с присутствием неупорядочено смешанослойных фаз иллит-смактит с широким диапазоном изменений концентрации компонент, включая составляющую с большим содержанием смактитовых пакетов, дающую с этиленгликолем максимум 16.9\AA .

Дифракционные спектры профильных образцов целинного выщелоченного чернозема в значительной мере однотипны, за исключением малоугловой области. Для воздушно-сухих препаратов проявляется закономерное изменение по профилю соотношения между интенсивностями 001 рефлексов смактита и (или) смешанослойных иллит-смактитовых фаз с

высоким содержанием смектитовой компоненты и иллита. От почвообразующей породы к верхнему слою гумусового горизонта происходит отчетливое уменьшение в интенсивности базальной дифракции смектитов. Для препаратов насыщенных этиленгликолем изменения в верхней части гумусового профиля четко проявляются в высоком малоугловом фоне, слабом разрешении рефлекса смектит-этиленгликоль и его небольшом смещении в сторону больших межплоскостных расстояний (рис. 7).

Спектры нормированы по рефлексу 002 хлорита, который в профилях черноземов может подвергаться разрушению, о чем свидетельствует наблюдаемое большинством авторов увеличение их количества в составе илистой фракции вниз по профилю (*Соколова с соавт., 2005*). Поэтому преимущественное разрушение хлорита могло бы приводить к относительному увеличению интенсивности дифракции более устойчивых в условиях почв аллотигенных слюд, чего не наблюдается. Следовательно, скорость деградации хлорита примерно совпадает со скоростью обратной трансформации иллита, что может наблюдаться только для низкотемпературных слюд. Операция нормирования по хлориту, сама по себе, не может привести в данном случае к изменению соотношения между интенсивностями базальной дифракции смектита и слюды на дифракционных спектрах образцов этого профиля. В то же время на реализацию перехода некоторой части слюд в смектит указывает эффект выравнивания амплитуд спектров в области 10 \AA для воздушно сухих и насыщенных этиленгликолем образцов из верхней части горизонта A1 (рис. 7). Теория дифракции от смешанослойных структур допускает такой феномен только для таких иллит-смектитов, у которых при крайне низком содержании компоненты смектита на начальных стадиях процесса она представлена лабильными промежутками с одной сеткой молекул H_2O . Увеличение относительной концентрации компонент с $2 \text{ H}_2\text{O}$ (а не Ov) эффект маскирует.

Изменение дифракционных картин от ориентированных препаратов в малоугловой области может быть связано с диспергацией глин, прежде всего, по плоскостям спайности. Этот процесс связывался с гидратацией и дегидратацией межпакетных промежутков глинистых кристаллитов в циклах увлажнения-высыхания и промерзания-оттаивания с указанием, что в реальных почвах он может быть ускорен функционированием биоты. Поэтому характерной глубиной протекания процесса должен быть верхний слой почв. Однако приведенные выше результаты анализа ГС фракции частиц со стоксовым диаметром $<10 \text{ мкм}$ методом лазерной дифракции, показывают, что после удаления карбонатов и Ov , какой либо закономерной дифференциации профиля по содержанию тонкодисперсных фракций не обнаруживается (рис. 6).

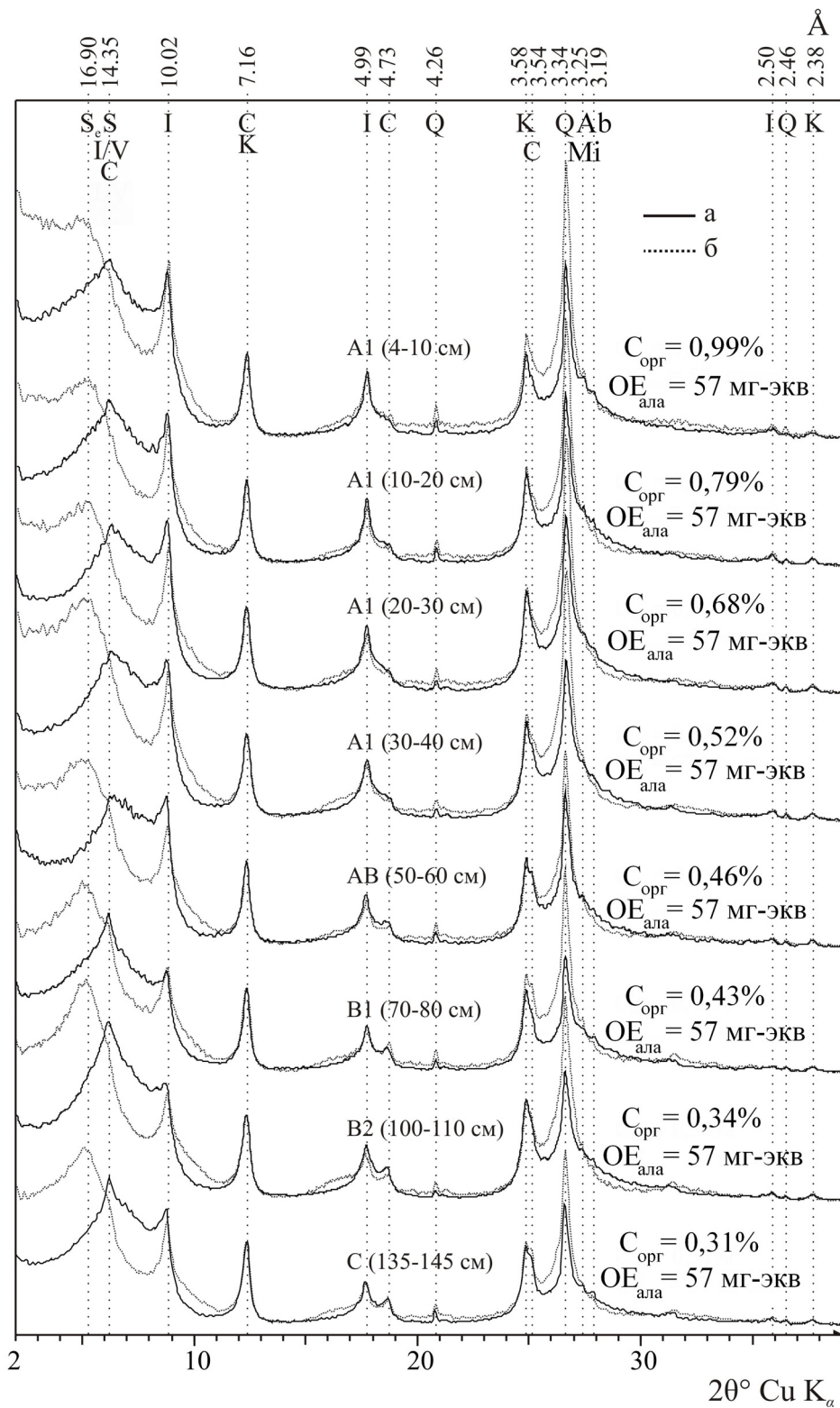


Рис. 7. Дифракционные спектры базальных отражений фракции <2.5 мкм воздушно-сухих (а) и насыщенных этиленгликолем (б) профильных образцов целинного выщелоченного чернозема. Обозначения минералов: I - слюда (иллит), С – хлорит, I/S – неупорядочено смешанослойные иллит-сметтит, Q – кварц, К – каолинит, Ab – альбит, Мi – микроклин. Анализ на дифрактометре D8 ADVANCE производства Bruker Axs.

Допустим, что все кристаллическое вещество фракции <2.5 мкм доступно адекватной качественной и количественной рентгенографической

оценке. Тогда профильные закономерности изменения интенсивностей рефлексов смектита и иллита можно интерпретировать различным образом. Можно исходить из положения о преимущественном разрушении (и выносе в нижележащие горизонты) более тонкодисперсных и гидрофильных минералов монтмориллонитовой группы (Алексеев, 1999; Алексеев с соавт., 2008; Соколова с соавт., 2005) или, напротив, образования слюдоподобных минералов по лабильным силикатам в результате необменного поглощения калия (Корнблум с соавт., 1972а; 1972б).

Относительное накопление иллита в профиле может объясняться физическим дроблением слюд и иллитов, исходно присутствующих в составе более крупных фракций, до размера илистых частиц, которое наиболее интенсивно протекает в верхних горизонтах (Соколова с соавт., 2005).

Между частичным разрушением и сопряженным с ним снижением степени структурного совершенства оставшейся смектитовой фазы при внутрипочвенном выветривании, аградационным образованием иллита по смектиту в результате необменного поглощения калия и нарушением постоянства базальных межплоскостных расстояний и (или) плоскопараллельности слоев органическими компонентами, связанными на поверхности глинистых частиц и в межслоевых промежутках в форме устойчивой к обработке 30% H_2O_2 , существуют большие физические различия. Однако феноменологически эти физически различные процессы могут приводить к одному и тому же результату – уменьшению интенсивности базальной дифракции смектитов и, соответственно, к выводу об уменьшении содержания смектитов и увеличении содержания слюд. Для характеристики реальных физических причин, приводящих к обеднению дифракционных картин в малоугловой области, появляется необходимость оценки содержания лабильных межслоевых промежутков независимым методом.

2.3 Адсорбционно-люминесцентный анализ

Метод адсорбционно-люминесцентного анализа (АЛЛ) разработан М.В. Эйришем с соавторами (1975) и широко применяется для оценки качества бентонитовых глин. Он основан на реакции эквивалентного обмена неорганических катионов монтмориллонитового компонента на катионы органических красителей (родамин Ж) с образованием коагулятов органо-глинистых комплексов. Для определения обменной емкости (ОЕ) глины до начала титрования переводят в Na-форму цитратом Na, чтобы обеспечить распад кристаллитов до первичных структур с базальной поверхностью, доступной для адсорбции катионов органических красителей. За содержание смектитовых (монтмориллонитовых) компонентов по методу АЛЛ принимается в условной шкале величина обменной емкости (ОЕ)

образца по родамину Ж, поскольку для чистого монтмориллонита она равна 100 мг·экв/100 г.

Изучение лабильных межслоевых промежутков независимым определением ОЕ методом АЛА, проведенное на тех же препаратах фракции ила, выделенных из профильных образцов целинного выщелоченного чернозема, не обнаруживает различий в содержании компоненты смектита (рис. 6). Величина ОЕ фракции с размером частиц <0.25 мкм по профилю осталась постоянной – 57 мг·экв. Здесь следует заметить, что органические катионы, проникающие в межслоевое пространство, иногда использовались и для оценки полной удельной поверхности глинистых минералов (*Kahr, Madsen, 1995; Michot, Villieras, 2006*). Какая-то часть функциональных групп, потенциально способных к обмену катионов, может быть заблокирована органическими компонентами, устойчивыми к окислительной деструкции. Тем не менее, величина ОЕ, полученная сорбцией родамина Ж, будет косвенно характеризовать и степень дисперсности образца. Постоянство величин ОЕ илистой фракции в профиле черноземной почвы согласуется с однотипностью распределения частиц по размерам во фракции частиц стоксовым диаметром <10 мкм (рис. 6).

Таким образом, ни физическое дробление частиц слоистых силикатов, ни трансформация смектита в иллит определенно не могут быть ответственны за профильные закономерности изменения картин дифракции от ориентированных препаратов фракции <0.25 мкм в малоугловой области. Наиболее реальной физической причиной обеднения дифракционных картин может быть нарушение постоянства базальных межплоскостных расстояний и(или) плоскопараллельности слоев при формировании органо-минеральных композиций, для которых ОВ связывается не только поверхностью глинистых частиц, но и в лабильном межслоевом пространстве в формах, стойких к обработке H_2O_2 .

3 Диагностика органической составляющей

3.1 Элементный органический анализ

Селективное удаление ОВ из почвенного образца окислением H_2O_2 – достаточно обычная в мировой практике процедура пробоподготовки перед анализом гранулометрического состава и характеристикой минералогического состава тонкодисперсных минеральных фаз (*Pansu, Gautheyrou, 2006*). Рядом авторов принималось (*Righi et al., 1995; Schulten et al., 1996*), что такая обработка удаляет органические компоненты с поверхностей глинистых минералов, не затрагивая межслоевого пространства. Для точного определения содержания органического углерода(азота) в препаратах

ила удобно использование автоматизированных систем элементного CHN(SO) анализа.

Результаты элементного анализа препаратов ила показывают, что содержание ОВ, устойчивого к обработке 30% H₂O₂, увеличивается от основания к верхней части профилей, При этом обнаруживается сильная корреляционная связь с содержанием ОВ в исходных образцах (табл. 2). Содержание устойчивого С_{орг} в илистой фракции верхней части профиля превышает содержание устойчивого к окислительной деструкции С_{орг} в породе в ≈3 раза.

Таблица 1

Содержание С_{орг} в профильных образцах выщелоченного чернозема и во фракции <2.5 мкм, выделенной после удаления из них карбонатов и ОВ

Горизонт, глубина, см	Глубина отбора образца, см	С _{орг} в исходном образце, %	С _{орг} в препарате ила, % *)	r
А1, 4-49	4-10	5.7	0.99	0.95
	10-20	5.0	0.79	
	20-30	4.5	0.68	
	30-40	3.5	0.52	
АВ, 49-60	50-60	1.7	0.46	
В1, 60-87	70-80	1.1	0.43	
В2, 87-124	100-110	0.4	0.34	
С, >124	135-145	-	0.31	
*) Анализ на CHNS/O анализаторе PE 2400 Series II производства Perkin Elmer.				

Наличие органического углерода в образцах ила не является прямым свидетельством присутствия органических компонентов сложной природы в образцах, подвергнутых обработке 30% H₂O₂. Простым и конструктивным решением может быть прямая масс-спектрометрия компонентов, удаляющихся из образцов, при нагреве. Однако масс-спектры электронной ионизации всей совокупности компонентов, удаляющихся из образцов при нагреве, обеспечивают меньшие возможности для качественной характеристики сложных смесей ОВ, чем непрерывная Фурье-ИК спектрометрия выделяющихся при термическом анализе продуктов. Поэтому характеристику летучих компонентов во всем интервале температур, в котором потери массы могут быть связаны с удалением ОВ, предпочтительно проводить методами ТГ-Фурье-ИК спектроскопии.

3.2 Комбинированные термический анализ и Фурье-ИК спектроскопия

Качественная характеристика выделяющихся при нагреве продуктов может проводиться на синхронном термоанализаторе STA 409 PC Luxx производства фирмы Netzsch, совмещенном с внешней газовой ячейкой Фурье-ИК спектрометра Tensor 27 производства фирмы Bruker. Термогравиметрия является основой для такого сопряжения. Эволюция летучих компонентов во время программного нагрева измеряется соответствующим изменением веса вплоть до 0,01% веса пробы. Продувочный газ проводит летучие компоненты через короткую, обогреваемую транспортную линию в газовую ячейку Фурье-ИК спектрометра фирмы Bruker. Все молекулы газов с переменным дипольным моментом идентифицируются в силу их типичного спектра поглощения. Высокая чувствительность газового анализа обеспечивается малыми скоростями потоков продувочного газа в термовесах, вертикальным газовым потоком вокруг пробы, обогреваемым выходом газа из печи, кратчайшей обогреваемой линией транспорта и газовой ячейкой с чувствительным ИК-датчиком. Все перечисленное поддерживается успешной интеграцией программного обеспечения PROTEUS® для термического анализа и программного обеспечения OPUS для Фурье-ИК спектрометра. Вся информация строго коррелирует со значениями температуры и времени текущего эксперимента.

Программный пакет OPUS/3 D поддерживает 2-х и 3-х мерное представление данных совместно с данными термогравиметрии и времени. Он также позволяет создание 3-х мерных файлов с индивидуальными спектрами. Таким образом, комбинация двух методов, термогравиметрического и спектроскопического, дает дополнительные возможности идентификации выделяющихся газов. Обмен данными между Netzsch PROTEUS и Bruker OPUS программным обеспечением происходит в режиме реального времени в ходе эксперимента. Это гарантирует синхронное начало и конец измерений, а также идеальную корреляцию время-температура для обоих приборов

Более подробная характеристика летучих компонентов во всем интервале температур, в котором потери массы могли быть связаны с удалением ОВ, проводится методами ТГ-Фурье-ИК спектроскопии. Поскольку глинистая фракция выделяется из почвенных образцов обработанных 1 моль/л CH_3COOH , диоксид углерода в летучих компонентах считается продуктом термической деструкции. Полученные в результате совмещенного ТГ-Фурье-ИК эксперимента 3D-изображения для фракции <2.5 мкм из самого верхнего слоя профиля приведены на рис. 8. Необходимо заметить, что ИК-спектр вещества в газообразном или парообразном состоянии будет несколько отличаться от спектра данного вещества в конденса-

рованном состоянии. Прежде всего, он отличается наличием большого количества очень узких полос поглощения из-за того, что у молекулы возрастает число степеней свободы и уровней колебательной энергии и практически отсутствуют межмолекулярные взаимодействия. Например, в области основных частот для H_2O в паровой фазе (мономера) характерны полосы поглощения при 3756, 3652, 3657 и 1595 см^{-1} . Однако экстракция ИК-спектров с помощью программы OPUS (рис. 9) наглядно показывает, что в процессе нагревания из почвы удаляются не только обычные продукты дегидратации и структурной трансформации тонкодисперсных минералов. Судя по наличию большого количества дополнительных полос в средней ИК-области, мы имеем дело со сложной смесью летучих продуктов пиролиза ОВ так, что результаты ИК-спектроскопии не позволяют однозначно идентифицировать каждый из компонентов по соответствующим библиотекам ИК спектров. Можно только обозначить наличие в смеси молекул, содержащих определенные связи, функциональные группы и структурные фрагменты.

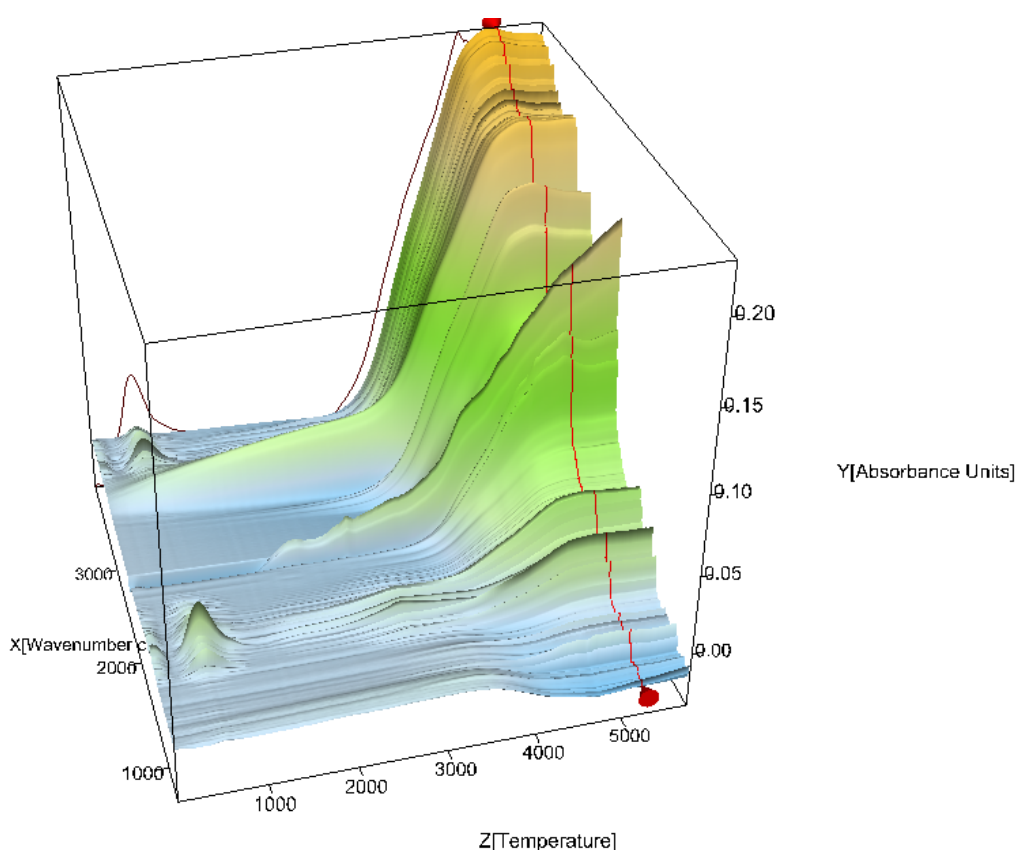


Рис. 8. Суммарное 3D-изображение ИК-спектров, полученных при анализе выделившихся газов при нагревании до 1000 °С фракции <2.5 мкм образца из слоя 4-10 см гор. А1 целинного выщелоченного чернозема. Анализ в атмосфере аргона на синхронном термоанализаторе STA 409 PC Luxx производства Netzsch, совмещенном с внешней газовой ячейкой Фурье-ИК спектрометра Tensor 27 производства Bruker.

Так, полосы поглощения выше 3100 см^{-1} свидетельствуют о присутствии связей $=\text{C}-\text{H}$, $\text{O}-\text{H}$, $\text{N}-\text{H}$, полосы в области $1700-1748\text{ см}^{-1}$ являются характеристическими групповыми частотами карбонильных групп. Набор полос $3500-3300$, $1650-1500$, 1360 см^{-1} является специфическим для поглощения в ИК-спектрах аминов, связанных валентными и деформационными колебаниями $\text{N}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{N}$ -связей. Полосы 3587 , 3629 , 3647 , 3675 см^{-1} характерны для полос поглощения свободной не ассоциированной OH -группы спиртов и фенолов. Фурье-ИК спектры указывают на появление интенсивных полос в области $3000-2820\text{ см}^{-1}$, соответствующих валентным колебаниям CH , CH_2 и CH_3 -групп. В большей части образцов проявляется набор полос в области $1300-625\text{ см}^{-1}$, известной как область «отпечатков пальцев», куда попадают полосы поглощения, отвечающие колебаниям групп $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{N}$, а также деформационные колебания.

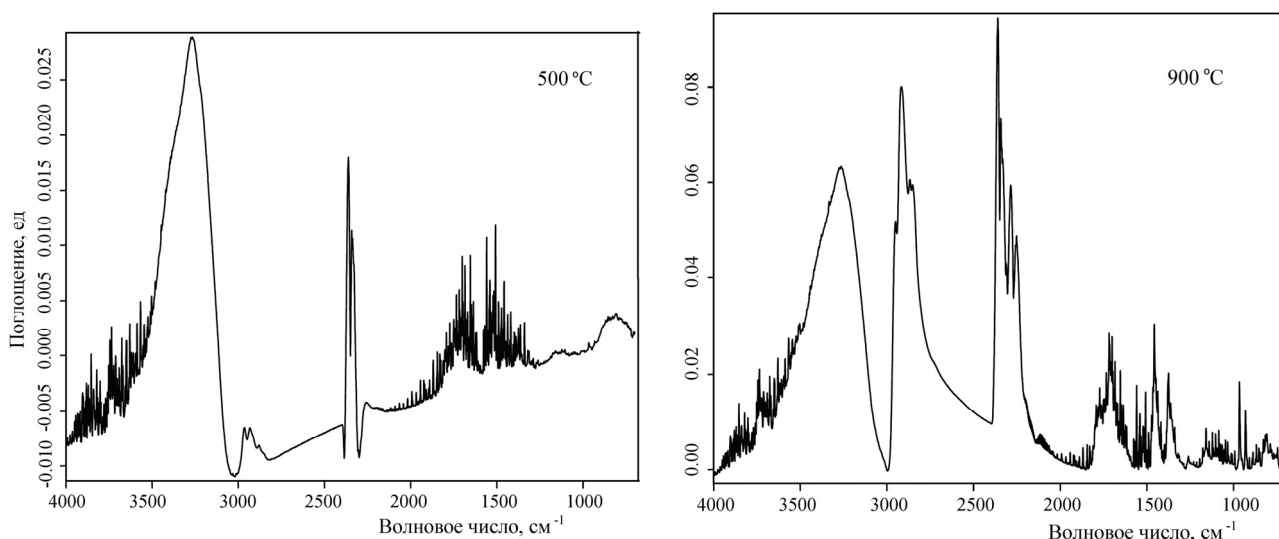


Рис. 9. Выделенные ИК спектры поглощения продуктов термического разложения фракции $<2,5\text{ мкм}$ образцов из слоя 4-10 см гор. А1 целинного выщелоченного чернозема

Заключение

В аналитическом аспекте проблема формирования наноразмерных органо-сметитовых композиций с неупорядоченной по оси c^* структурой серьезно сужает возможности рентгенографического фазового анализа, который в настоящее время является базовым методом изучения состава глинистых минералов почв и осадочных горных пород. Она представляется чрезвычайно сложной и данные методические рекомендации можно рассматривать только как первое приближение к ее решению. Качественная диагностика в почвах и осадочных отложениях органо-сметитовых наноскопических структур, приводящих к обеднению дифракционных картин от ориентированных препаратов в малоугловой области, в настоя-

щее время может быть только комплексной. Для этого предлагается использовать совокупность известных исследовательских операций. В приведенном выше экспериментальном примере она основана на последовательном применении профильного метода изучения почв и включает:

диагностику исходной вертикальной однородности почвообразующей породы;

пробоподготовку сводящую к минимуму возможность артефактов;

подробную характеристику распределения тонкодисперсных частиц по размерам;

анализ содержания смектитовых компонентов в илистой фракции независимыми методами;

определение содержания устойчивого к окислительной деструкции ОВ и качественную характеристику продуктов, выделяющихся при его нагреве в атмосфере инертного газа.

Подводя основные итоги комплексной диагностики органо-смектитовых структур в конкретном профиле целинного чернозема, можно сжато сформулировать их следующим образом.

Однотипное распределение минеральных частиц по размерам во фракции физической глины в профиле целинного выщелоченного чернозема показанное методом лазерной дифракции не позволяет связать диффузную форму базальных отражений от ориентированных препаратов в малоугловой области с очень малым размером частиц. Отсутствие различий в результатах определения ОЕ методом АЛА в профиле целинной почвы не позволяет отнести обеднение дифракционных картин в малоугловой области ни к селективному разрушению лабильных фаз, ни к агрегации разбухающих минералов.

Закономерное убывание с глубиной по профилям разновозрастных черноземных почв содержания во фракции ила устойчивого к окислительной деструкции $C_{орг}$ и результаты совмещенных ТГ-Фурье-ИКС экспериментов согласуются с концепцией формирования органо-минеральных композиций, в которых ОВ связано не только на поверхности глинистых частиц, но и интеркалировано в лабильном межслоевом пространстве. Оба характера взаимодействий между ОВ и глинами формируют реальную структуру органо-минеральных агрегатов и отражаются на спектрах рентгеновской дифракции.

Литература

1. Алексеев В.Е. Минералогия почвообразования в степной и лесостепной зонах Молдовы. Диагностика, параметры, факторы, процессы. / В.Е. Алексеев. – Кишинев, 1999. – 240 с.
2. Алексеев В.Е. Гипергенная зональная трансформация минералогии породобразующих силикатов четвертичных отложений Молдовы / В.Е. Алексеев, В.В. Чербарь, А.Н. Бургеля, Е.Б. Варламов // *Buletinul Institutului de Geologie și Seismologie al AȘM.* – 2008. – N 2. – P. 62-71.
3. Кашик С.А. Формирование минеральной зональности в корах выветривания / С.А. Кашик. – Новосибирск: Наука, 1989. – 161 с.
4. Корнблум Э.А. Изменение глинистых минералов при образовании южного и слитого черноземов, лиманной солоди и солонца / Э.А. Корнблум, Т.Г. Дементьева, Н.Г. Зырин, А.Г. Бирина // *Почвоведение.* – 1972а. – № 1. – С. 107-114.
5. Корнблум Э.А. Некоторые особенности процессов передвижения и преобразования глинистых минералов при образовании южного и слитого черноземов, лиманной солоди и солонца / Э.А. Корнблум, Т.Г. Дементьева, Н.Г. Зырин, А.Г. Бирина // *Почвоведение.* – 1972б. – № 5. – С. 107-120.
6. Кринари Г.А. Низкотемпературная иллитизация смектита как биокосный процесс / Г.А. Кринари, М.Г. Храмченков // *ДАН.* – 2005а. – Т. 403, № 5. – С. 664-669.
7. Кринари Г.А. Абиогенная и биогенная деградация минералов: различия, механизмы и практические приложения / Г.А. Кринари, А.А. Шинкарев, К.Г. Гиниятуллин // *Зап. Росс. минералог. общ-ва.* – 2005б. – Ч. 134, № 1. – С. 17-32.
8. Кринари Г.А. Пробоотбор и пробоподготовка образцов почв к рентгенографическому фазовому анализу. Методическое пособие / Г.А. Кринари, А.А. Шинкарев, К.Г. Гиниятуллин, Л.В. Мельников. – Казань: Изд-во «Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина», 2007. – 30 с.
9. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации / Д.С. Орлов. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1990. – 325 с.
10. Соколова Т.А. Глинистые минералы в почвах: Учебное пособие / Т.А. Соколова, Т.Я. Дронова, И.И. Толпешта. – Тула: «Гриф и К», 2005. – 336 с.
11. Шинкарев А.А. Использование системного подхода при исследовании глинисто-гумусовых взаимодействий в почвах / А.А. Шинкарев, К.Г. Гиниятуллин, Г.А. Кринари, С.Г. Гневашев // 2003. – *Почвоведение.* – № 4. – С. 476-486.
12. Эйриш М.В., Бацко Р.С., Солдатова Н.С. Способ определения обменной емкости глин. А.С. СССР № 478245. БИ. 1975. № 27.

13. Япаскурт О.В. Предметаморфические изменения осадочных пород в стратифере: процессы и факторы / О.В. Япаскурт. – М.: Геос, 1999. – 260 с.
14. Яхонтова Л.К., Зверева В.П. Основы минералогии гипергенеза: Учеб. Пособие / Л.К. Яхонтова Л.К., В.П. Зверева. – Владивосток: Дальнаука, 2000. – 331 с.
15. Anda M. Assessing parent material uniformity of a red and black soil complex in the landscapes / M. Anda, D.J. Chittleborough, R.W. Fitzpatrick // *Catena*. – 2009. – V. 78. – P. 142-153.
16. Bergaya F. Acrylonitrile-smectite complexes / F. Bergaya, F. Kooli // *Clay Miner.* – 1991. – V. 26. – P. 33–41.
17. Boyd S.A. Mechanisms for the adsorption of substituted nitrobenzenes by smectite clays / S.A. Boyd, G. Sheng, B.J. Teppen, C.T. Johnston // *Environ. Sci. Technol.* – 2001. – V. 35 – P. 4227–4234.
18. Bujdák J. Molecular orientation of methylene blue cations adsorbed on clay surfaces / J. Bujdák, N. Iyi, Y. Kaneko, R. Sasi // *Clay Miner.* – 2003. – V. 38. – P. 561–573.
19. Burgentzlé D. Solvent-based nanocomposite coatings I. Dispersion of organophilic montmorillonite in organic solvents / D. Burgentzlé, J. Duchet, J.F. Gerard, A. Jupin, B. Fillon // *J. Colloid Interface Sci.* – 2004. – V. 278. – P. 26–39.
20. Clapp C.E. Adsorption studies of a dextran on montmorillonite / C.E. Clapp, A. Olness, D.J. Hoffman // *Trans. 9th. Int. Congr. Soil Sci.* – 1968. – V. 1. – P. 627-637.
21. Drees L.R. Elemental variability within a sampling units / L.R. Drees, L.P. Wilding // *Soil Sci. Soc. Am. J.* – 1973. – V. 37. – P. 72-87.
22. Eastman M.P. Polymerization of benzene and aniline on Cu(II)-exchanged hectorite clay films: a scanning force microscope study / M.P. Eastman, M.E. Hagerman, J.W. Attuso, E.D. Bain, T.L. Porter // *Clays Clay Miner.* – 1996. – V. 44. – P. 769-773.
23. Environmental mineralogy: Microbial interactions, anthropogenic influences, contaminated land and waste management. – Mineralogical Society Series (9), 2000. – 414 p.
24. Fornes T.D. Formation and properties of nylon 6 nanocomposites / T.D. Fornes, D.R. Paul // *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. – 2003. – V. 13, N 4. – P. 212-217.
25. Hochella M.F. Sustaining Earth: Thoughts on the present and future roles of mineralogy in environmental science / M.F. Hochella // *Mineralogical Magazine*. – 2002. – V. 66 (5). – P. 627-652.
26. Jacobs, K.Y. Time dependence of the spectra of methylene blue clay mineral suspensions / K.Y. Jacobs, R.A. Schoonheydt // *Langmuir*. – 2001. – V. 17. – P. 5150–5155.

27. Jasmund K. Tonminerale und Tone. Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt / K. Jasmund, G. Lagaly. – Darmstadt: Steinkopff Verlag, 1993. – 490 S.
28. Jaynes W.F. Clay mineral type and organic-compound sorption by hexadecyltrimethylammonium-exchanged clays / W.F. Jaynes, S.A. Boyd // *Soil Sci. Soc. Am. J.* – 1991. – V. 55. – P. 43–48.
29. Johnston C.T. Spectroscopic study of nitroaromatic-smectite sorption mechanisms / C.T. Johnston, M.F. De Oliveira, B.J. Teppen, G. Sheng, S.A. Boyd // *Environ. Sci. Technol.* – 2001. – V. 35. – P. 4767-4772.
30. Kahr G. Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption / G. Kahr, F.T. Madsen // *Applied Clay Sci.* – 1995. – V. 9. – P. 327-336.
31. Kodama H. Effect of interlayer cations on the adsorption of a soil humic compound by montmorillonite / H. Kodama, M. Schnitzer // *Soil Sci.* – 1968. – V. 106. – P. 73-74.
32. Kodama H. Evidence for interlamellar adsorption by clay in a podzol soil / H. Kodama, M. Schnitzer // *Can. J. Soil Sci.* – 1971. – V. 51. – P. 509-512.
33. Lagaly G. Clay mineral-organic interactions / G. Lagaly, M. Ogawa, I. Dèkány // *Handbook of Clay Science. Vol. 1. Developments in Clay Science.* – Amsterdam: Elsevier Ltd, 2006. – P. 309-379.
34. Laird D.A. Adsorption of atrazine on smectites / D.A. Laird, E. Barriuso, R.H. Dowdy, W.C. Koskinen // *Soil Sci. Soc. Am. J.* – 1992. – V. 56. – P. 62-67.
35. Madsen F. Surface area measurements of clay minerals by glycerol sorption on a thermobalance / F. Madsen. – *Thermochim. Acta.* – 1977. – V. 21. – P. 89-93.
36. Merriman R.J. Contrasting clay mineral assemblages in British Lower Paleozoic slate belts: the influence of geotectonic setting / R.J. Merriman // *Clay Miner.* – 2002. – V. 37. – P. 207-219.
37. Michot L.J. Surface area and porosity / L.J. Michot, F. Villieras // *Handbook of Clay Science. Vol. 1. Developments in Clay Science.* – Amsterdam: Elsevier Ltd, 2006. – P. 965-978.
38. Moinereau J. Adsorption de composés humiques par une montmorillonite H^+ , Al^{3+} . Présences de smectites à couches interfoliaires organo-minérales dans les andosols / J. Moinereau // *Clay Miner.* – 1977. – V. 12. – P. 75-82.
39. Mortland M.M. Clay-organic complexes and interactions / M.M. Mortland // *Adv. Agron.* – 1970. – V. 22. – P. 79–117.
40. Mortland M.M. Mechanisms of adsorption of nonhumic organic species by clays / M.M. Mortland // *Interactions of Soil Minerals with Natural Organics and Microbes. Soil Sci. Soc. Am., Inc.,* 1986. – P. 59-76.

41. Ogawa M. Selective solid-state intercalation of cis–trans isomers into montmorillonite / M. Ogawa, M. Hirata, K. Kuroda, C. Kato // *Chem. Letters.* – 1992. – V. 21. – P. 365-368.
42. Olness A. Occurrence of collapsed and expanded crystals in montmorillonite-dextran complexes / A. Olness, C.E. Clapp. // *Clays Clay Miner.* – 1973. – V. 21. – P. 289-293.
43. Pansu M. Handbook of soil analysis. Mineralogical, organic and inorganic methods / M. Pansu, J. Gautheyrou. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. – 993 p.
44. Righi D. Characterization of clay-organic-matter complexes resistant to oxidation by peroxide / D. Righi, H. Diné, H.-R. Schulten, M. Schnitzer // *Europ. J. Soil Sci.* – 1995. – V. 46. – P. 423-429.
45. Satoh T. On the interlamellar complex between montmorillonite and organic substance in certain soil / T. Satoh, I. Yamane // *Soil Sci. Plant Nutr.* – 1971. – V. 17. – P. 181-185.
46. Shindo H. The catalytic power of inorganic components in the abiotic synthesis of hydroquinone-derived humic polymers / H. Shindo, P.M. Huang // *Appl. Clay Sci.* – 1985. – V. 1. – P. 71-81.
47. Slade P.G. The swelling of HDTMA smectites as influenced by their preparation and layer charges / Slade P.G., Gates W.P. // *Appl. Clay Sci.* – 2004. – V. 25. – P. 93-101.
48. Schnitzer M. Montmorillonite: Effect of pH on its adsorption of a soil humic compound / M. Schnitzer, H. Kodama // *Science.* – 1966. – V. – 153. – P. 70-71.
49. Schnitzer M. Reactions between a Podzol fulvic acid and Na-montmorillonite / M. Schnitzer, H. Kodama // *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* – 1967. – V. 31. – P. 632-636.
50. Schulten H.-R. Characterization of organic matter in an interlayer clay-organic complex from soil by pyrolysis methylation-mass spectrometry / H.-R. Schulten, P. Leinweber, B.K.G. Theng // *Geoderma.* – 1996. – V. 69. – P. 105-118.
51. Tazaki K. Clays, microorganisms, and biomineralization / K. Tazaki // *Handbook of Clay Science. Vol. 1. Developments in Clay Science.* – Amsterdam: Elsevier Ltd, 2006. – P. 477-497.
52. Theng B.K.G. The chemistry of clay-organic reactions / B.K.G. Theng. – N.-Y.: Halsted Press, London: Adam Hilger, 1974. – 343 p.
53. Theng B.K.G. Formation and properties of clay-polymer complexes / B.K.G. Theng. – N.Y.: Elsevier Science Publishing Co, 1979. – 231 p.
54. Theng B.K.G. The occurrence of interlayer clay-organic complexes in two New Zealand soils / B.K.G. Theng, G.J. Churchman, R.H. Newman // *Soil Sci.* – 1986. – V. 142. – P. 262-266.

55. Theng B.K.G. Towards establishing the age, location, and identity of the inert soil organic matter of a spodosol / B.K.G. Theng, K.R. Tate, P. Becker-Heidmann // *Z. Pflanzenernahr. Bodenk.* – 1992. – Bd 155. – S. 181-184.
56. Theng B.K.G. Organically modified clays for pollutant uptake and environmental protection / B.K.G. Theng, G.J. Churchman, W.P. Gates, G.Yuan // *Soil Mineral–Microbe–Organic Interactions. Theories and Applications.* – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2008. – P. 145-174.
57. Velde B., Meunier A. The origin of clay minerals in soils and weathered rocks / B. Velde, A. Meunier – Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2008. – Ch. 5. Plants and soil clay minerals. – P. 241-281.
58. Wang M.C. Polycondensation of pyrogallol and glycine and the associated reactions as catalyzed by birnessite / M.C. Wang, P.M. Huang // *Sci. Total Environ.* – 1987. – V. 62. – P. 435-442.
59. Wang M.C. Humic macromolecular interlayering in nontronite through interaction with phenol monomers / M.C. Wang, P.M. Huang // *Nature (London).* – 1986. – V. 323. – P. 529-531.
60. Wang M.C. Pyrogallol transformation as catalyzed by nontronite, bentonite and kaolinite // M.C. Wang, P.M. Huang // *Appl. Clay Sci.* – 1989. – V. 4. – P. 43-57.
61. Wang T.S.C. Catalytic synthesis of humic acids containing various amino acids and peptides / T.S.C. Wang, J-H. Chen, W-M. Hsiang // *Soil Sci.* – 1985. – V. 140. – P. 3-10.
62. Wang T.S.C. Catalytic polymerization of phenolic compounds by clay minerals / T.S.C. Wang, S.W. Li, Y.L. Ferng // *Soil Sci.* – 1978. – V. 126. – P. 15-21.
63. Weimer M.W. Direct synthesis of dispersed nanocomposites by in situ living free radical polymerization using a silicate-anchored initiator / M.W. Weimer, H. Chen, E.P. Giannelis, Y.D. Sogah // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1999. – V. 121. P. 1615-1616.
64. Weissmahr K.W. In situ spectroscopic investigations of adsorption mechanisms of nitroaromatic compounds at clay minerals / K.W. Weissmahr, S.B. Harderlein, R.P. Schwarzenbach, R. Hany, R. Nuesch // *Environ. Sci. Technol.* – 1997. – V. 31. – P. 240-247.
65. Wilson M.J. The origin and formation of clay minerals in soils: past, present and future perspectives / M.J. Wilson // *Clay Miner.* – 1999. – V. 34. – P. 7-25.

Отпечатано с готового оригинала-макета
в типографии Казанского университета
Тираж 100 экз. Заказ 6/9

420008, ул. Профессора Нужи́на, 1/37
Тел.: 233-73-59, 292-65-60