

Установлено [4], что МОС золота в структуре углефицированных веществ находится в виде кластерного материала, относящегося к псевдогалогенидным комплексам с плоскостными и межплоскостными связями NCS- или SCN-групп, которые идентифицируются на полосах 2130, 700 см^{-1} . Данное уравнение свидетельствует, что взаимосвязь между содержанием золота и количеством связей МОС обратная, т.е. при увеличении количества золота в веществе снижается его количество связей. Это значит, в системе «полимер-минерал» кластерный материал золота, как ультрадисперсной металлической частицы, переходит в зёрна самородного золота размером более 30 нм [1].

Литература

1. Губин, С.П. Химия кластеров: Основы классификации и строение / С. П. Губин; Отв. ред. И. И. Моисеев; АН СССР, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова. – Москва: Наука, 1987. – 262 с.
2. Иванов, В. П. Определение типов связей кремния с функциональными группами в структурах органических веществ растительного происхождения с помощью метода диффузного отражения инфракрасной спектроскопии / В. П. Иванов, А. А. Дмитриенко // Известия Томского политехнического университета [Известия ТПУ]. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333, № 8. – С. 36–45.
3. Особенности определения металлоорганических соединений в углеродистых веществах черносланцевых отложений с применением ИК-спектроскопии диффузного отражения/ В.П. Иванов, Т.В. Тимкин, Д.А. Болдина, М.Г. Пахтаева // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 2. – С. 141–156.
4. Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, part B: applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry. John Wiley & Sons, 2009. – 400 p.

ГЛАУКОНИТ И АММОНИЙ: ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА БАЗАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ МИНЕРАЛА ПРИ СОЗДАНИИ НАНОКОМПОЗИТНЫХ УДОБРЕНИЙ

Рудмин М.А.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Эффективное использование ресурсов в сельском хозяйстве становится всё более важным в свете поисков устойчивых методов ведения сельского хозяйства. Особое внимание уделяется разработке и внедрению новых технологий производства и применения удобрений. Удобрения контролируемого действия представляют собой современную наукоёмкую область в индустрии удобрений, которая сосредотачивается на принципах адресной и дозированной доставки питательных веществ растениям. Азот, как наиболее важный и распространённый питательный элемент в сельском хозяйстве, остаётся одним из ключевых элементов при создании удобрений нового поколения [1, 2]. Подбор параметров для создания композитных удобрений из глауконита в настоящее время основывается в основном на экспериментальных методах. Однако современные исследования активно внедряют методы компьютерной молекулярной динамики для моделирования взаимодействия слоистых минералов с различными водными растворами [3, 4]. Этот подход имеет потенциал для улучшения понимания фундаментальных процессов, лежащих в основе создания удобрений контролируемого действия на основе слоистых минералов. Целью данного исследования являлось моделирование и экспериментальная проверка условий и процесса сорбции азота в микропоровом пространстве глауконита с целью оптимизации и контроля будущей технологии производства удобрений контролируемого действия из глауконита и мочевины.

В рамках исследования была осуществлена подготовка и характеристика нанокompозитов глауконит-аммоний (ГАН), используя различные концентрации аммония в растворе нитратного аммония для изучения динамики адсорбции, моделей высвобождения питательных веществ и их воздействия на прорастание и рост овса (*Avena sativa*). Характеристики приготовленных нанокompозитов были изучены с использованием рентгеновской дифракции (РДА), сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом (СЭМ-ЭДС), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с дифракцией электронов в локальной области, инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье, дифференциального термического анализа (термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия) с квадрупольным масс-спектрометром (ТГ-ДТА-МС) и методом Брунауэр-Эмметт-Теллер.

Объём аммония, который адсорбирован в микропорах (≤ 2 нм) ГАН, определяется через выраженный сдвиг первого базального пика рентгеновской дифракции до 17.0 Å (рис. 1) и изменения линейных размеров межплоскостного расстояния на ПЭМ-снимках. А также это заверяется потерей веса в диапазоне температур от 325 до 590 °С, сопровождаемой выделением азотсодержащих соединений (NH_4 и NH_3), как показано из результатов ТГ-ДТА-МС. Увеличение концентрации NH_4^+ в реакционном растворе NH_4NO_3 от 1 до 12 мол. % приводит к увеличению доли интеркалированных нутриентов в глауконите с 4.0 % до 4.3 %. Максимальное содержание веществ, адсорбированных в микропорах, не превышает долю смектитовых слоев в структуре глауконита, подчеркивая высокую адсорбционную активность межплоскостных пространств смектитовых фаз [5].

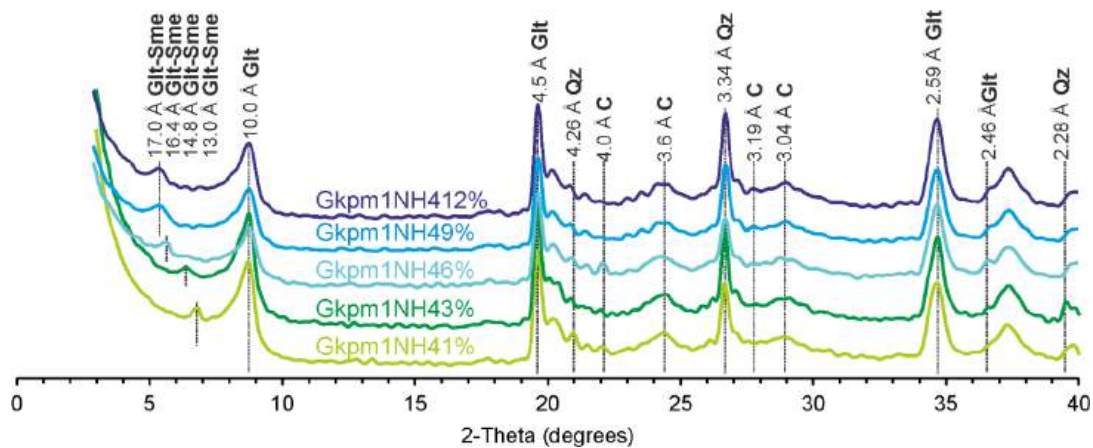


Рис. 1. РДА спектры нанокмпозитов, активированных с мочевиной (карбамидом).
С – карбамид, Glt – глауконит, Qz – кварц

Внутреннее строение ГАН характеризуется реликтовой морфологией глауконита, проявляющейся в хаотичной ориентации микрочастиц в виде микро-хлопьев или микро-чешуек. Длина микро-чешуек варьирует от 0.5–1 мкм до 4 мкм, средний размер составляет 2–2.5 мкм. Химический состав ГАН практически не отличается от исходного глауконита. На поверхности минеральных микро-чешуек фиксируется азот с содержанием от 0.8–0.9 % до 2–2.5 %. Адсорбция азотных соединений подтверждается наличием инфракрасных пиков и через потери массы в диапазонах температур 185–325 °С с фиксацией ион-токов NH_3 , CO_2 , NO^+ . Наполнение мезопор подтверждается уменьшением общего объема пор и среднего диаметра пор в ГАН. Удельная поверхность постепенно возрастает с увеличением содержания азота в реакционном растворе.

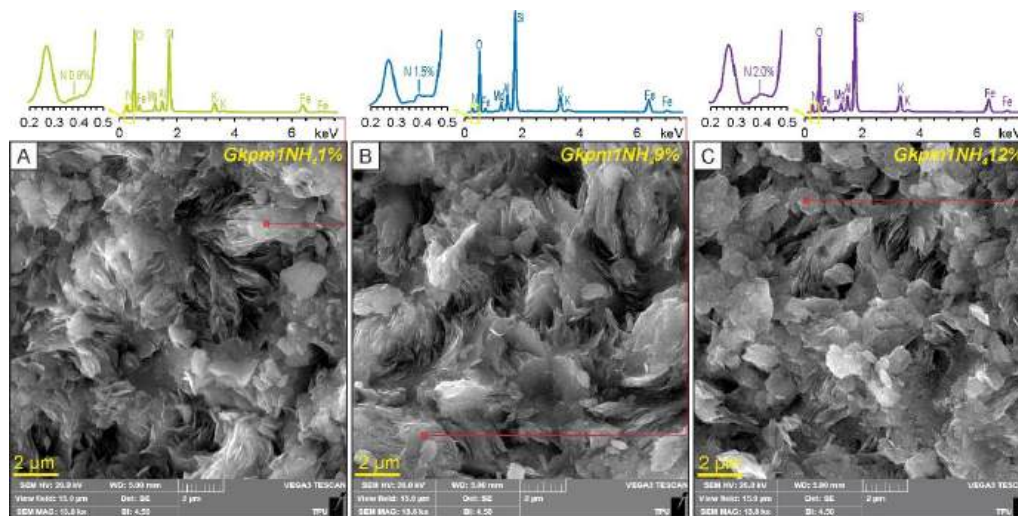


Рис. 2. СЭМ-снимки, полученные с помощью детектора вторичных электронов, демонстрирующие морфологические характеристики нанокмпозитов: (А) Gkpm1NH4 1 %, (В) Gkpm1NH4 9 % и (С) Gkpm1NH4 12 %. Спектры энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) представлены для минеральных микрочешуек, расположенных в ядерной части ГАН. Область анализа для каждого спектра выделена красным квадратом

Интенсивное высвобождение аммония из Gkpm1NH4 1 % и Gkpm1NH4 3 % может быть связано с высокой мобильностью второго типа внутрисферной координации NH_4^+ на базальной поверхности глауконита, в то время как первый тип внутрисферной координации NH_4^+ обеспечивает более сдержанную динамику десорбции в Gkpm1NH4 9 % и Gkpm1NH4 12 %. В общем виде результаты указывают на перестройку структурных и транспортных свойств ионов на поверхности минерала, что отражается в повышенной кинетике высвобождения азотных нутриентов.

По мере увеличения концентрации нутриентов в ГАН обнаруживается общее снижение мобильности калия. Это соответствует уменьшению плотности ионов калия на базальных плоскостях глауконита и коэффициента самодиффузии K^+ , особенно заметное при концентрации аммония от 9 % до 12 %. Это указывает на сложности процесса интеркаляции аммония в смектитовые фазы глауконита, что, возможно, реализуется за счет частичного замещения ионов калия на аммоний на силоксановых кольцах базальной поверхности глауконита. Подобные наблюдения корректируют представление о ключевой роли смектитовой фазы в глауконите для микропоровой адсорбции [5]. В итоге слоистые пакеты с повышенной долей изоморфных замещений в тетраэдрических

и октаэдрических пакетах отвечают за повышенную адсорбционную способность глауконита на базальной поверхности, что подразумевает некоторую потерю калия из межслоя или ограничение мобильности калия согласно комплексным наблюдениям.

Экспериментальные и расчетные данные также указывают на иерархическое воздействие нутриентов в почве, зависящее от структурных и транспортных особенностей адсорбированных азотных веществ на базальной поверхности глауконита. Разные доли двух типов внутрисферной координации аммония, внешнесферных координаций аммония и нитратов, а также разнообразная сеть водородных связей влияют на скорость диффузии аммония, нитратов и калия в минеральных нанокompозитах в зависимости от концентрации аммония в изначальном растворе. Эти результаты подчеркивают важность адаптированных стратегий управления питательными веществами для рационального использования глауконитовых нанокompозитов в сельском хозяйстве. Они также открывают возможности для оптимизации сельскохозяйственных практик через разработку инновационных систем доставки питательных веществ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22–77–10002).

Литература

1. Abhiram G. Contributions of Nano-Nitrogen Fertilizers to Sustainable Development Goals: A Comprehensive Review // Nitrogen. – 2023. – Vol. 4. – № 4. – P. 397–415.
2. Монтмориллонит как перспективный композитный минерал для создания современных удобрений пролонгированного действия / М.А. Рудмин, И.В. Рева, Т.Ю. Якич, Б.Р. Соктоев, А.С. Буяков, Р.Б. Табакаев, К. Ибраева // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 1. – С.14–22.
3. Tararushkin E. V. Atomistic simulations of ettringite and its aqueous interfaces: Structure and properties revisited with the modified ClayFF force field / E. V. Tararushkin, V. V. Pisarev, A.G. Kalinichev // Cement and Concrete Research. Elsevier Ltd. – 2022. – Vol. 156. – № February. – P. 106759.
4. Cygan R.T. Advances in Clayff Molecular Simulation of Layered and Nanoporous Materials and Their Aqueous Interfaces / R.T. Cygan, J.A. Greathouse, A.G. Kalinichev // Journal of Physical Chemistry C. American Chemical Society. – 2021. – Vol. 125. – № 32. – P. 17573–17589.
5. Rudmin M. Intercalation of carbamide to globular glauconite by chemical processing for the creation of slow-release nanocomposites / M. Rudmin, P. Maximov, E. Dasi, A.Kurovsky, Y. Gummer, K. Ibraeva, V. Kutugin, B. Soktoev, K. Ponomarev, E. Tararushkin, B. Makarov, A. Ruban // Applied Clay Science. Elsevier. – 2023. – Vol. 243. – P. 107075.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНО-ТЕКСТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ХОНГУРУУ (РЕСП. САХА)

Румянцева А.О., Кайлачаков П.Э., Белоусов П.Е.

**Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
г. Москва, Россия**

Основной целью данной работы было изучение геологического строения, особенностей минерального состава, а также влияние структурно-текстурных особенностей на сорбционные свойства цеолитов месторождения Хонгуруу.

Месторождение Хонгуруу расположено в 22 км к востоку от посёлка Кемпендйя Сунтарского района республики Саха. В структурном плане месторождение располагается на юго-восточном борту Таас-Туусской солянокупольной антиклинальной структуры. Месторождение сложено четырьмя пластами цеолитизированных туфов, относящихся к намдырской свите верхнего девона и курунгюряхской свите нижнего карбона.

Намдырская свита (D_{3nd}) представлена пестроцветными вулканогенно-терригенно-карбонатными породами. Основную часть свиты составляют терригенные породы. Свита подстилается пластом каменной соли кыгылтуусской свиты и согласно покрывается сероцветными образованиями нижнего карбона. В разрезе свиты выделяются два пласта цеолитизированных туфов.

Курунгюряхская свита (C_{1c2}) согласно залегает на пестроцветных образованиях верхнего девона. Основная часть разреза сложена карбонатными породами. В разрезе свиты выделяются третий и четвертый пласты цеолитовых туфов.

Пласты цеолитов имеют северо-восточное простирание и моноклинально погружаются под углом 25–45°. Мощность пластов колеблется от 5,6 до 11 м, они залегают согласно с вмещающими их осадочными и вулканогенными породами верхнего девона (D₃) и нижнего карбона (C₁). Прослежены пласты на расстоянии 6–8 км, их строение изучено до глубины 100 – 160 м. Запасы категории В + C₁ составляют 11,4 млн т [1, 2].

Пласт I выходит на дневную поверхность на вершине северного отрога хребта Хонгуруу. Туфы залегают на красноцветных глинистых доломитах и перекрываются туфопесчаниками перекрытыми известковистыми пестроцветными песчаниками.

Пласт II вскрывается средней части хребта Хонгуруу и прослежен на расстоянии 6,5 км. Пласт залегает на желто-серых песчаниках и перекрывается пестроцветными алевролитами с пропластами песчаников. От первого пласта разделен толщей терригенных пород мощностью 106 м.

Пласт III вскрывается на основной вершине хребта Хонгуруу. Пласт представлен цеолитовыми туфами и пластом туфопесчаников, постепенно переходящих в песчаники. Пласт залегает на известняках серого цвета, перекрывается известняками и слабоизвестковистыми песчаниками. От второго пласта разделен толщей терригенно-карбонатных отложений девона-карбона мощностью около 70 м.