

Л. А. МАТВЕЕВА, Е. И. СОКОЛОВА
З. С. РОЖДЕСТВЕНСКАЯ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ
ИЗУЧЕНИЕ
ВЫНОСА АЛЮМИНИЯ
В ЗОНЕ
ГИПЕРГЕНЕЗА



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Институт геологии рудных месторождений
петрографии, минералогии и геохимии

Л. А. МАТВЕЕВА, Е. И. СОКОЛОВА,
З. С. РОЖДЕСТВЕНСКАЯ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ
ИЗУЧЕНИЕ
ВЫНОСА АЛЮМИНИЯ
В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

553.49

1788



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
Москва 1975



В книге выяснены закономерности разрушения минералов водой и природными органическими кислотами из почв, механизм разрыва алюмокремнекислородных связей, катализирующая роль в этом процессе ионов водорода и комплексообразующих лигандов (почвенных органических кислот), которые способствуют переводу в раствор Al, Fe и Si. Экспериментально установлен ряд устойчивости минералов к разрушению: каолинит > мусковит > клинохлор > альбит > биотит > лабрадор > нефелин.

Установлены закономерности изменения растворимости Al в зависимости от pH и природы органического лиганда и определены пределы pH максимального осаждения Al и Fe.

Показано, что органо-минеральные соединения Al и Fe могут быть одной из главных форм переноса (растворимые комплексы) их в водах зоны гипергенеза, а с другой стороны, одной из форм осаждения при накоплении их в условиях земной поверхности, в том числе в верхних зонах коры выветривания и в латеритных кирассах. Органо-минеральные соединения Al, Fe и Si могут участвовать при вторичных процессах, возникающих в бокситах и корках выветривания после их формирования.

Работа представляет интерес для геологов, геохимиков и почвоведов, занимающихся изучением процессов выветривания и корообразования в гипергенных условиях, вопросами геохимии Al, Fe и Si в почвах и верхних зонах коры выветривания, а также вопросами переноса и перераспределения Al и Fe в латеритных и осадочных бокситах.

Ответственный редактор
доктор геол.-мин. наук профессор
Д.Г. САПОЖНИКОВ

ПРЕДИСЛОВИЕ

В предлагаемой книге изложены результаты экспериментальных исследований, являющихся продолжением начатых прежде работ по выяснению роли органического вещества в процессах выветривания основных породообразующих минералов.

Главной целью настоящих исследований было изучение процессов выноса алюминия из минералов, форм его соединений и особенностей поведения алюминия в растворах для выяснения возможности накопления свободного глинозема в корах выветривания и связанных с ними бокситовых месторождений, тем более, что в последнее время особенно остро стоит проблема прогнозирования и перспектив поисков новых месторождений алюминиевого сырья.

До сих пор остаются нерешенными многие вопросы генетического характера и в том числе вопрос об источниках алюминия и условиях формирования осадочных бокситовых месторождений. Для их решения необходимо иметь ясное представление о возможности мобилизации алюминия из пород и минералов коры выветривания и о характере поведения его в растворах в зависимости от состава и условий среды.

Наряду с водой большая роль в процессе выветривания принадлежит биохимическому фактору. Вопрос разрушения минералов органическим веществом почв настолько сложен, что, хотя им уже давно занимаются почвоведы и микробиологи, до сих пор остаются не выясненными многие детали, касающиеся механизма взаимодействия в системе минерал — растворенное органическое вещество. Мало еще изучена роль биохимического фактора в судьбе алюминия при выветривании.

В наших экспериментах рассматривалось влияние на процессы выветривания широкого круга факторов, таких как концентрация органического вещества в растворах, удельная поверхность минеральных веществ, микробиологическая деятельность, продолжительность взаимодействия, температура, рН растворов органических соединений, влияние индивидуальных свойств органических кислот, формирующихся в разных горизонтах почвенного профиля и в разных типах почв гумидного пояса (подзолы, красноземы).

Нами были использованы главным образом наиболее подвижные формы органических кислот, которые вследствие малой закрепленности их в почвах обладают свойством легко проникать в нижележащие породы коры выветривания.

Значение первых четырех вышеупомянутых факторов уже было освещено в нашей предыдущей работе - "Экспериментальные исследования по разложению минералов органическими кислотами", опубликованными в 1968 г. В настоящей работе изложены результаты экспериментальных исследований последних лет.

Особое внимание уделялось изучению связи Al с органическим веществом различных типов почв - подзолов и красноземов - и разных почвенных горизонтов подзолов - A₁ и Bh. Специально ставились работы по изучению пределов растворения и осаждения Al, а также его способности к комплексообразованию в зависимости от pH среды.

В результате проведенных исследований были вскрыты особенности механизма разрушения разных типов алюмосиликатных структур и объяснены причины агрессивности растворов природных органических соединений не только в кислых, но и в слабо кислых и нейтральных условиях среды.

Необходимость постановки экспериментальных исследований подобного рода вызвана своеобразным поведением Al в процессе выветривания. В природных условиях в одних случаях происходит накопление минералов свободного глинозема в остаточных продуктах выветривания, а, с другой стороны, есть доказательство того, что огромная масса Al теряется породами при выветривании. До сих пор остаются невыясненными те физико-химические условия среды, которые могут приводить к таким различным результатам. Очевидно, одним из путей к выяснению этих условий служит изучение особенностей поведения Al в водных растворах, содержащих природные минеральные и органические соединения, чему и посвящены наши исследования.

Предлагаемая работа выполнена группой сотрудников Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ) АН СССР в составе Е.И. Соколовой, Л.А. Матвеевой, З.С. Рождественской и Т.С. Нужденковской, под руководством профессора Д.Г. Сапожникова.

Глава 1

О РОЛИ БИОКЛИМАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ В ПРОЦЕССАХ ВЫВЕТРИВАНИЯ ГОРНЫХ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ СВОБОДНОГО ГЛИНОЗЕМА В КОРАХ ВЫВЕТРИВАНИЯ

Известно, что выветривание горных пород и минералов на поверхности литосферы в зависимости от физико-химических условий среды приводит к различным изменениям их состава, с образованием целого ряда новых минералов, а также к накоплению некоторых элементов в коре выветривания, приводящему к образованию богатых руд Al, Fe, Ni и др. В работах многих исследователей отмечается большая зависимость процесса выветривания от климатических условий. Действительно, при одинаковом сочетании рельефа (приподнятое плато), благоприятного тектонического режима и других структурно-геологических и ландшафтно-географических факторов, характер выветривания на одних и тех же породах и тип возникающего профиля коры в сильной степени зависит от интенсивности водообмена и климата, который определяет своеобразие геохимических процессов, протекающих в коре выветривания. Это прекрасно показано в сводной работе А.П. Никитиной, И.В. Витовской и К.К. Никитина (1971), в которой обобщен огромный фактический материал по корам выветривания, на основании собственных наблюдений и многочисленных литературных данных.

В соответствии с самой распространенной в настоящее время латеритной теорией происхождения бокситов, первоначальное образование и накопление минералов свободного глинозема происходит при формировании латеритных кор выветривания, имеющих полный или сокращенный профиль. В геологической литературе принято считать, что образование таких кор происходит главным образом в условиях переменного-влажного или влажного тропического климата со среднегодовой температурой выше 20°C (Бушинский, 1966 и др.).

А.П. Никитина, И.В. Витовская и К.К. Никитин (1971, стр. 67-69) отмечают в своей работе, что "... полный профиль выветривания на всех породах развивается в условиях среднеинтенсивного водообмена на приподнятых, хорошо дренируемых плато в районах жаркого гумидного климата с большим переменным количеством осадков и высокой среднегодовой температурой..." ($21-24^{\circ}\text{C}$) "... и что этот тип профиля неизвестен только на щелочных породах. В отличие от полных "сокращенные профили выветривания формируются в оптимальных условиях выветривания при весьма интенсивном водообмене с резкой сменой ливневых и сухих периодов и высокой среднегодовой температурой", часто превышающей 25° ; они

располагаются на сильно приподнятых плато от 400–500 м и до 1000 и более метров. Этот тип профиля, по мнению авторов, особенно широко распространен в районах современного тропического гумидного климата на породах с максимальной способностью к разложению (нефелиновые сиениты, базальты и долериты) и неизвестен на гранитах и сланцах.

Рассматривая историю рудообразования и закономерности географического размещения руд Al, Fe и Mn, Н.М. Страхов (1962) пришел к выводу, что руды этих элементов локализируются главным образом на площади влажных тропиков и субтропиков и что в поясе умеренного гумидного климата бокситы в отличие от железных и марганцевых руд либо совсем отсутствуют, либо развиты ничтожно и только в самых южных частях умеренной полосы. На составленной автором схеме климатического распределения Al–Fe–Mn руд видно, что бокситы приурочены, во-первых, к периодам распространения наибольшей гумидизации климата на всей планете, и, во-вторых, к поясам с характерным смещением максимума бокситообразования из влажных тропиков (палеозой) во влажную субтропическую зону, (мезозой и палеоген) и возвращением его снова во влажные тропики (неоген).

Естественно возникает вопрос о причине, приводящей к полному гидролизу алюмосиликатных пород с освобождением из них Al и дальнейшим накоплением его в рудах. Являются ли в этом вопросе решающим высокие температуры влажных тропиков и их относительное постоянство в течение всего года? Или причина здесь в обильной влажности этих областей и высокой агрессивности природных вод, обогащенных такими химически активными веществами как CO_2 и органические кислоты? Вероятно, имеет значение сочетание многих факторов.

Отметим характерные черты влажного тропического и субтропического климатов и растительного мира этих зон, отличительные особенности древних климатов, а также влияние гидротермических условий на разложение и превращение растительных остатков в почве и на дальнейшую судьбу органических соединений.

ХАРАКТЕРНЫЕ ЧЕРТЫ КЛИМАТА И РАСТИТЕЛЬНОГО МИРА ГУМИДНЫХ ТРОПИЧЕСКИХ ОБЛАСТЕЙ

Важнейшими факторами, определяющими тип климата, являются температура и количество атмосферных осадков. На протяжении геологической истории Земли климат в разных ее районах менялся неоднократно. Наиболее обстоятельные сведения по эволюции климата на нашей планете изложены в известных работах Н.М. Страхова (1962) В.М. Синицына (1967) и других исследователей. По данным этих авторов в послепермозойское время отмечалась смена трех типов климатической зональности, которые отличались друг от друга распространением поясов теплого климата относительно современного экватора.

В.М. Силицин (1967) отмечает, что древние климаты были более теплыми и гумидными, чем современный и преимущественно морскими, что области влажных климатов занимали более обширные территории земной поверхности и что аридные зоны были менее сухими. Кроме того, отличительной чертой климата минувших эпох, вплоть до среднего карбона, когда наметилась первая дифференциация климата, была их изотермичность, а в дальнейшем сравнительно малые изменения температурного режима в широтном направлении и меньшая континентальность климата, чем в современную эпоху.

Характерными чертами климатов прошлых эпох были: 1) большая равномерность древних климатов по всей поверхности Земли; 2) несомненное господство гумидных условий; 3) наличие более высоких температур с малыми колебаниями по сезонам и зонам; 4) необычайно большой объем создаваемой круглогодичной биомассы на всей поверхности планеты.

Климат оказывает глубокое влияние и на условия существования органического мира. По А.Е. Ферсману (1934) "процессы жизни особенно чувствительны к колебаниям климатического фактора". Основными условиями для существования растительного мира являются солнечный свет, тепло, влага и поэтому "история растительности и распределение ее на поверхности планеты отражает изменения климата, причем периоды ее расцвета приходятся на гумидные фазы (полихронные флоры), а периоды кризисов совпадают с фазами аридизации климата (переходные флоры)" (Силицин, 1967, стр. 89).

Характерной особенностью гумидных зон (преобладание осадков над испарением), по крайней мере с конца силура, является широкое распространение (густого покрова) растительности, когда произошел массовый выход ее на сушу (Страхов, 1962). С тех пор растительный мир земного шара прошел в своем развитии большой путь. В процессе его эволюции в соответствии с изменением климата менялись места распространения флоры на поверхности планеты, зональные типы растительности, ее флористический состав и структура, морфоанатомические особенности отдельных представителей растительного мира, его биологическая продуктивность и т.п.

В целом достаточно тепличному и влажному климату верхнего палеозоя (с температурами $30-35^{\circ}\text{C}$ и количеством осадков не менее $700-1000$ мм в аридных областях) и среднего мезозоя (со среднегодовой температурой не ниже $25-28^{\circ}\text{C}$ и суммой осадков более $1000-2000$ мм/год) соответствовал чрезвычайно влаголюбивый и часто однообразный характер растительности. Представители древних флор, включая позднепалеозойские и среднемеозойские, были теневыносливыми в связи с развитием в атмосфере постоянной облачности. Отличительными особенностями тенелюбивых растений является наличие тонких и нежных листьев, слабая и неглубокая корневая система, сильное развитие воздухоносной ткани, большая способность к испарению, слабое развитие механи-

ческих такней. Эти особенности анатомического строения теневыносливой флоры с преобладанием нежно-мягких живых тканей способствовали быстрой и более полной переработке и минерализации растительных остатков. Для растительного мира второй половины палеозоя и середины мезозоя характерна необычно высокая биологическая продуктивность и огромное накопление биомассы.

В целом климаты мезозоя оставались еще относительно мало дифференцированными и были представлены двумя типами: тропическим (близким к тропическому климату нашего времени) и "бореальным", отличным от субтропического отсутствием зимнего сезона (сумма осадков составляла 1000-2000 мм/год; среднегодовые температуры бореальных областей были 24-22, 21-18 и 17-12 °С). В результате контрастности термического режима в конце мезозоя последний тип климата стал приближаться к субтропическому.

Относительное потепление климата в поздней юре - некое привело к некоторому иссушению климата и усилению его солнечности. Усиление солнечной радиации отразилось на особенностях растительного мира, вызвав появление в апте - альбе покрытосемянных растений, более защищенных от нее, чем представители голозерной флоры, сохранившейся во влажных тропических областях с относительно постоянной облачностью. У светолюбивых растений сильнее развита механическая ткань, защищающая их от прямой радиации, листья более толстые и кожистые, укорочены междоузлия стеблей.

Дальнейшее развитие климата шло с изменением и нарастанием межширотных термических контрастов, уменьшением относительной влажности воздуха, появлением заметной сезонности в распределении температуры и атмосферных осадков и уменьшением циркуляционной деятельности.

В кайнозой выделяют тропический, субтропический и умеренный климатические пояса, а также аazonальные климатические области: аридные, муссонные и средиземноморские. Влажный и равномерный характер тропического климата в палеогене и неогене сменился в четвертичном периоде климатом с резкими колебаниями температуры и влажности, сменой ледниковых и межледниковых эпох, дождливых и засушливых периодов.

Вместе с изменением климата и усложнением природной зональности происходила дальнейшая дифференциация растительного мира, приведшая к распаду комплексных флор на множество однородных типов, увеличивалось количество представителей отдельных флористических зон, изменилось их расположение. Однако влажные тропические и субтропические области продолжали занимать достаточно большие территории земного шара. Современные тропические области отличаются большим разнообразием климатических условий, обусловленных разным распределением и режимом выпадения осадков.

Для растительности влажных тропиков характерно наличие вечнозеленых лесов с высокими деревьями, многоярусная густая рас-

тельность с максимальным наростом биомассы и неглубокой корневой системой (основная масса корней сосредоточена в верхнем 50 см слое почвы), беспрепятственная и постоянная вегетация растений в течение всего года.

В тропических областях с сезонным распределением осадков распространены леса, сбрасывающие листву в сухое время года. Дальше вглубь материков они сменяются саваннами, покрытыми преимущественно травянистым покровом и невысоким редколесьем.

Для субтропических зон характерна вечнозеленая растительность, вегетация которой не прекращается в зимний период, хотя и несколько ослабевает в связи с сезонным понижением температуры. Биологическая продуктивность влажных субтропических лесов также очень высокая.

Выветривание в гумидных зонах характеризуется сильным развитием химических и химико-биологических процессов, которые обычно отнесают далеко назад процессы чисто физического разрушения пород" (Страхов, 1962, стр. 6).

Разрушение горных пород на поверхности литосферы происходит под воздействием солнечного тепла и воды, являющейся кроме того необходимой средой для осуществления химических реакций и дальнейшей транспортировки (миграции) вынесенных в раствор элементов. Агрессивные свойства воды, т.е. концентрация водородных ионов и содержание в ней химически активных веществ, таких как CO_2 , O_2 , органические кислоты и т.д., в сильной степени зависят от климата и температуры.

Химико-биологическое выветривание горных пород достигает максимальной силы в областях влажного тропического климата, где осуществляется полное разложение алюмосиликатных пород до выделения свободных полуторных окислов. Этому способствуют высокие среднегодовые температуры ($25-30^\circ\text{C}$), большие количества атмосферных осадков (более 1500-2000 мм/год), круглогодичность выветривания, большой объем продуцируемой биомассы и как следствие образование органических веществ, поступающих в воду в результате разложения огромного для этой зоны количества отмерших растений до 100-250 т/га (Александрова, Люжин, 1970). Последние действуют на породы непосредственно и косвенно, генерируя при своем распаде углекислый газ, увеличивающий при растворении агрессивность воды.

В умеренной гумидной полосе интенсивность химического разрушения резко снижается, в связи с тем, что падают среднегодовые температуры до $2-5^\circ\text{C}$, уменьшается количество атмосферных осадков до 700-300 мм/год и количество растительного опада до 2-10 т/га (Александрова, Люжин, 1970), т.е. примерно в 10-100 раз меньше по сравнению с влажной тропической зоной.

Таким образом, чем больше тепла и влаги, тем больше создается растительного и живого вещества, органические соединения которого обладают большим запасом энергии, усвоенной ими в про-

цессе их образования путем фотосинтеза или других подобных эндотермических реакций, протекающих в живых организмах.

Многочисленные работы микробиологов и почвоведов подтвердили грандиозную роль микроорганизмов и бактерий, а также слизистых выделений грибов, водорослей и лишайников в разрушении кристаллических горных пород и минералов (Кононова, 1963; Цюрупа, 1973).

Биохимические идеи В.И. Вернадского о роли живого вещества в геохимии, под которым он понимал не только отдельные конкретные живые организмы, но и продукты их жизнедеятельности, находят широкое отражение в трудах многих советских геологов, занимающихся вопросами выветривания, литологии, рудообразования и геохимии элементов в земной коре (Ферсман, 1934; Польшов, 1945, 1947; Страхов, 1962; Виноградов, 1942, 1949, Гинзбург и др., 1963; Перельман, 1966 и др.).

ОСОБЕННОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ПОЧВАХ

В почвах постоянно и одновременно осуществляются два противоположных типа превращений органических веществ: распад остатков растительного и животного происхождения и синтез новообразований (главным образом гумусовых веществ). Оба процесса имеют биохимическую основу и протекают в условиях биокатализа с участием многих ферментов, продуцируемых почвенными микроорганизмами. Почвоведы и микробиологи постоянно подчеркивают высокую динамичность и подвижность этой системы и непрерывное обновление органической части почвы.

Органические вещества почвы представлены двумя основными группами соединений: 1) группой органических веществ индивидуальной (неспецифической) природы — углеводы, белки, органические кислоты, спирты, альдегиды, смолы, аминокислоты и т.д. и 2) собственно гумусовыми веществами или веществами специфической природы. Первые составляют 10–15%, а вторые 85–90% от общего запаса органических веществ почв.

Многие соединения первой группы (кислоты, полисахариды, полифенолы и др.) характеризуются высокой химической активностью и хорошей растворимостью в воде, вследствие чего накопление их в почвах невозможно в больших количествах, но они могут играть важную роль в процессах выветривания.

Вторая группа веществ (гумусовые кислоты) характеризуется относительно высокой устойчивостью в почвенных условиях, чему способствует закрепление этих соединений глинистыми минералами и свободными полутораокислами. "Гумусовые вещества почвы представляют собой сложные продукты конденсации азотсодержащих соединений (аминокислот, пептидов) и веществ ароматической природы фенольного типа"; "...структурные единицы" гумусовых веществ образуются в результате распада растительных и животных остатков или являются продуктами синтеза микроорганизмов (плазма) и их обмена веществ (Кононова, Александрова, 1967, стр. 3).

Л.Н. Александрова и другие (1970, стр. 67) считают более вероятным другое предположение, что "...гуминовые кислоты образуются из высокомолекулярных продуктов гидролитического расщепления" лигнина и дубильных веществ и что одной из характерных реакций гумификации следует считать медленное биохимическое окисление периферических групп этих продуктов, т.е. реакцию карбоксилирования в первую очередь фенольных, а также карбонильных и спиртовых групп этих соединений.

Общими свойствами вышеперечисленных органических соединений являются: во-первых, их эндотермический характер, обуславливающий их высокую химическую активность, во-вторых, вследствие осушения в почвах единого кислотного типа превращения органических веществ (Пономарева, 1964), большая часть продуктов органического углерода является веществами с кислотными свойствами (простые и гумусовые кислоты, CO_2 , уроновые кислоты, полифенолы, группа кислых танинов и др.); в-третьих, общим свойством большинства природных органических соединений, в том числе всех перечисленных кислот, является присущая им способность к комплексообразованию, обусловленная наличием в их структуре карбоксильных, гидроксильных, аминно- фенольных и других функциональных групп.

Кроме того, многие природные органические вещества, принимают участие в окислительно-восстановительных процессах. И, наконец, большинство продуктов разложения растительных остатков и новообразованных фульво- и гуминовых кислот (особенно в начальный период образования в присутствии достаточного количества влаги) является высокоподвижными воднорастворимыми веществами, образующими истинные растворы или высокодисперсные золи.

Основным источником органических веществ почвы является растительный покров, вернее его отмирающие элементы (лиственный опад, корни и др.), общая масса которых сильно варьирует для разных видов растительности и для разных климатических зон (от 2-6 т/га в умеренных зонах до 100-250 т/га в тропиках). Другим источником гумусовых веществ почвы могут быть корневые выделения грибов, водорослей, лишайников, а также плазма микроорганизмов. Микробная масса по расчету на сухое вещество составляет примерно 1,2-1,3 т/га для подзолистых почв, черноземов и сероземов и обычно не превышает 3% общего запаса гумуса (Коновова, 1963). Общая биомасса грибов и бактерий может достигать до 5,2 т/га (по данным Я.В.Пейве, 1961).

Характер превращения растительных остатков зависит от их химического состава, деятельности микроорганизмов, а также от водного и теплового режима почв и их минерального состава и других факторов. Эти вопросы отражены в работах многих почвоведов, однако здесь отметим лишь роль основных климатических факторов (температуры и влажности), оказывающих влияние на судьбу и свойства образующихся в почве органических соединений.

Гидротермический режим почв может иметь большое значение в процессах переработки и превращения органических веществ как непосредственно, определяя скорость и направление химических реакций, так и косвенно, благодаря влиянию их на растительный покров и деятельность микроорганизмов — эти основные факторы почвообразования. Разложение растительных остатков начинается уже при 0°C , при дальнейшем повышении температуры до 35°C оно усиливается, однако затем с последующим ростом температуры наблюдается угнетение этого биохимического, по своей природе, процесса. При температурах выше 50°C снова усиливается выделение углекислоты, являющееся следствием уже не биохимического процесса, а химического распада органических веществ. Подобное явление, по всей вероятности, возможно лишь в поверхностных слоях почвы в районах жаркого климата (Кононова, 1963).

По данным микробиологов и почвоведов оптимальными условиями для развития и жизнедеятельности большинства почвенных микроорганизмов являются температура $30-35^{\circ}\text{C}$ и влажность, равная $60-80\%$ от полной влагоемкости почвы. В этих же условиях наблюдается максимальная интенсивность разложения органических остатков. Понижение температуры и влажности, равно как и одновременное их увеличение ослабляет деятельность микроорганизмов, снижая интенсивность биохимического разложения. Однако некоторые виды микроорганизмов (плесневые грибы, актиномицеты и отдельные виды бактерий) могут жить и развиваться также при влажности, близкой к максимальной гигроскопичности.

Избыточное увлажнение создает в почве анаэробные условия, которые замедляют интенсивность полной минерализации и гумификации растительных остатков, влияя на состав образующихся гумусовых кислот, и способствуют консервации органических веществ, являющихся продуктами промежуточных стадий переработки органического материала (наиболее легко растворимых веществ с кислыми свойствами). Это подтвердилось при экспериментальном изучении динамики процессов минерализации и гумификации растительных остатков (Александрова, Лужик, 1966), и позволило Л.Н. Александровой (1970, стр. 77) прийти к выводу, что при периодическом переувлажнении почв "... в анаэробных условиях образуется меньше гуминовых кислот, но возрастает фракция неосаждаемых веществ типа фульвокислот". При постоянном анаэробии, например в заболоченных почвах, процессы разложения резко замедляются и постепенно затухают.

Большое влияние на характер и скорость гумусообразования оказывают химический состав разлагающихся остатков, характер их поступления в почву и ее минеральный состав. Так, например, остатки травянистой растительности, поступающие в почву в основном в виде корней и богатые белками, углеводами и зольными элементами разлагаются в толще почвы в присутствии большого количества оснований и поэтому хорошо гумифицируются и закрепляются в почве. Тогда как опад древесной растительности, содержащий мало

золы и обогащенный углеводами, лигнином и смолами — разлагается в условиях сквозного промывания и вне контакта с минеральной частью почвы. В этих условиях процессы минерализации превалируют над процессами гумификации, что способствует уходу ряда органических веществ из почвы. Оптимальными условиями накопления гумуса в почвах (Александрова, 1970, стр. 78) следует признать сочетание периодов оптимального водно-воздушного режима и периодически повторяющегося некоторого иссушения.

В экспериментальной работе вышеназванных авторов было доказано, что образование гумусовых кислот происходит преимущественно в первый период разложения легко разлагающихся воднорастворимых веществ (максимальное количество их обнаружено на третий день разложения), причем уже на первом этапе разложения, как и на всех последующих, гумусовые вещества представлены как двухкомпонентная система, состоящая из очень лабильных молодых гуминовых и фульвокислот (Александрова, 1966). При взаимодействии с катионами и минеральной частью почвы эта система естественно фракционируется на гуминовые кислоты, закрепляемые в почве глинистыми минералами, силикатными и не силикатными формами полутораокисей, и более дисперсные и растворимые фульвокислоты, уходящие в нижние горизонты почвенного профиля. Сильное влияние на подвижность гумусовых веществ оказывает минеральный состав почвы, влияя на закрепление и дальнейшую устойчивость. Как показано И.М. Андреевой (1966) избыточное увлажнение (200% от полной влагоемкости) вызывает отщепление фульвокислот от закрепленных суглинком гуминовых кислот. Л.Н. Александрова (1966) объясняет это гидролитическим отщеплением боковых цепей гуминовых кислот.

Помимо всего сказанного, образование гумусовых веществ и их дальнейшая судьба в почве (накопление или разложение до конечных продуктов минерализации) есть функция совокупной деятельности многих видов микроорганизмов. Высокая биогенность почвы, равно как и слабая, не способствуют накоплению гумуса (Кононова, 1963). Исследования в области биохимии гумусообразования показали, что процесс этот в основных своих стадиях является окислительным.

Таким образом, судьба гумусовых веществ в почве, равно как и прочих органических соединений, определяется в значительной мере климатическими факторами (тепло, влага), оказывающими непосредственное влияние и на биологическую активность почв.

С одной стороны, высокие среднегодовые температуры тропических и субтропических областей обеспечивают в почвах высокую биологическую деятельность микроорганизмов, а, следовательно, и возможность интенсивной минерализации и гумификации растительных остатков. С другой, — в моменты выпадения большого количества осадков почвы этих областей попадают в условия избыточного увлажнения, что приводит к созданию в них периодически возникающей анаэробной среды, которая препятствует полной минерализации орга-

нических веществ до CO_2 и тормозит процесс образования высоко конденсированных гумусовых веществ. В этом случае процесс превращения органических веществ в почве ведет к образованию промежуточных продуктов распада, т.е. воднорастворимых органических веществ кислого типа и к формированию высокодисперсных растворимых форм фульвокислот (светлоокрашенных или бесцветных) в количествах, во много раз превышающих гуминовые кислоты. Последние в почвах этого типа представлены также высокоподвижными формами с относительно низкой оптической плотностью, свидетельствующей о слабой выраженности в них ароматического ядра, что вблизи их строения к строению фульвокислот (Фридланд, 1964). По данным этого автора отношение углерода гуминовых кислот к углероду фульвокислот в ферраллитных тропических почвах Северного Вьетнама менее 0,2, т.е. количество фульвокислот более, чем в 5 раз превышает количество гуминовых (этому также способствует низкое содержание оснований в почвах). При этом в микрофлоре неокультуренных ферраллитных почв Вьетнама наблюдается преобладание актиномицетов и грибов (темно-красные почвы) и грибов (горные гумусно-ферраллитные почвы).

В почвах таежно-лесных областей умеренной зоны также отмечается повышенное содержание воднорастворимых органических соединений кислотного типа в периоды возникновения временного анаэробнозиса, т.е. в периоды наиболее активного превращения опада в конце весны — лета (Кауричев, Ноздрунова, 1969).

Большая часть органических веществ и зольных элементов, углекислота и вода, содержащиеся в почве, постоянно участвуют в малом биологическом круговороте веществ, являясь элементами питания растительного и животного миров, населяющих почву. Однако часть этих веществ безвозвратно уходит из почвы в атмосферу (испаряющаяся вода и CO_2) и в поверхностные и грунтовые воды. Это главным образом воднорастворимые органические соединения и растворенная углекислота. Уходу воды, содержащей эти вещества, по трещинам и порам материнских пород благоприятствуют большое количество осадков, хорошая водопроницаемость почв и пород при наличии дрен, низкий уровень грунтовых вод и приподнятое положение их в рельефе, которые увеличивают в породах интенсивность водообмена и создают промывной режим.

Следовательно, в тропических областях среди органических веществ, которые могут уходить с водой в растворенном виде из почвенного профиля по порам и трещинам пород в грунтовые и поверхностные воды, главная роль принадлежит, по-видимому, растворенной углекислоте, низкомолекулярным органическим карбоновым кислотам и высокодисперсным фракциям фульво- и гуминовых кислот, а также некоторым другим веществам типа полифенолов, полисахаридов и другим веществам индивидуальной природы.

Действительно, в поровых, поверхностных и грунтовых водах, связанных с красноцветной корой выветривания Батумского побережья Кавказа, кроме растворенной углекислоты было обна-

ружено (Сыпрыкина, 1963) присутствие гумусовых веществ (1-10 мг/л).

Роль растворенной углекислоты в разрушении многих алюмосиликатных минералов изучалась многими исследователями (Coggens, Engelhardt, 1938; Coggens, 1961; Морозов, 1957; Педро, 1971 и др.). Поэтому в настоящей экспериментальной работе была сделана попытка выяснить роль почвенных гумусовых кислот при разрушении минералов с учетом температуры, времени взаимодействия и индивидуальной природы органического вещества. При этом главное внимание было уделено выяснению возможности выноса Al из минералов, форм его нахождения и дальнейшей судьбы этого элемента в растворах.

Чтобы выяснить роль индивидуальных свойств гумусовых кислот, формирующихся в разных термических зонах гумидного климата, в нашей работе были использованы воднорастворимые формы фульво- и гуминовых кислот (ульминовая кислота подзола и подвижные гуминовые кислоты краснозема) из типично подзолистой почвы Карельского перешейка и красноземной почвы Батумского побережья Кавказа (Ботанический сад, Чаква). Последние почвы были взяты из тех соображений, что в корках выветривания указанного района установлено наличие минералов свободного глинозема в форме гиббсита (Лисицина, 1962; Черняховский, 1968). Кроме гумусовых кислот в нашей работе были использованы низкомолекулярные кислоты типа лимонной и щавелевой и вода.

Глава 2

РАЗЛОЖЕНИЕ МИНЕРАЛОВ ФУЛЬВОКИСЛОТАМИ ИЗ ПОДЗОЛОВ

Различные экспериментальные исследования последних лет однозначно свидетельствуют о способности почвенных органических кислот простого и сложного состава оказывать разлагающее действие на силикатные минералы и тем самым играть существенную роль в процессах выветривания горных пород поверхностной зоны земной коры.

Результаты имеющихся в этом направлении экспериментов достаточно подробно рассмотрены нами в предыдущих работах (Соколова, 1968; Соколова, Нужденовская, 1968, 1972₁), поэтому в настоящем сообщении очень кратко проследим процесс разложения некоторых силикатных минералов и поведение отдельных растворенных элементов в зависимости от времени воздействия органического фактора, чему в предыдущих работах было уделено мало внимания.

Имеющиеся фактические данные по разложению силикатных минералов растворами минеральных и органических кислот (Пономарева, 1964; Левандо и др., 1966; Матвеева, Рождественская, 1968; Соколова, Нужденовская, 1968; Ершова, 1968; Пономарева, Рагим-Заде, 1969; Листова, Бондаренко, 1969) с различной продолжительностью взаимодействия реагентов вполне определенно показывают, что фактор времени может играть при процессах выветривания достаточно значительную роль. Работами указанных авторов установлено, что наибольшая интенсивность разложения минералов с максимальным выносом растворенных продуктов происходит в первые же моменты соприкосновения реагентов, при более длительном их взаимодействии процесс разложения замедляется и происходит частичное выпадение из растворов в осадок элементов, таких, например, как Al, Si, Ti.

Таким образом, под влиянием длительного воздействия агентов выветривания на минеральную часть земной коры происходит не только растворение минеральных веществ, но и осаждение при определенных условиях растворенных продуктов и их дальнейшее накопление.

Недостаточность подобных исследований послужила поводом продолжить ранее начатые эксперименты в этом направлении, расширив круг изучаемых объектов.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ И ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для исследования были взяты следующие минералы: нефелин из Вишневых гор Южного Урала, биотит из пегматитовой жилы рудника им. Чкалова Карельской АССР, лабрадор из Житомира, альбит из северной Карелии, клинохлор из Ахматовой копи Южного Урала и мусковит из Карельской АССР.

Нефелин, лабрадор и альбит были растерты в порошок и просеяны через сито 0,063 мм, а биотит, мусковит и клинохлор – настрижены ножницами до мелкого состояния и просеяны через сито 0,25 мм. Содержание основных химических компонентов в исходных минералах и удельная поверхность некоторых порошков приведены в табл. 1.

Фульвокислоты получены нами из горизонта A_1 и из гумусово-иллювиального горизонта B_h подзолистых почв Карельского перешейка (с. Приветнинское Рошинского района). Развита эти почвы на озерно-ледниковом слоистом песке под пологом елово-соснового леса. Выделение кислот и их очистка от минеральных примесей проводилась нами в основном по методу В.В. Пономаревой (1947, 1964) с небольшими от него отклонениями, о чем подробно описано в работе Е.И. Соколовой и Т.С. Нужденовской (1972₁).

Таблица 1

Химический состав исходных минералов (в %)

Основные компоненты	Нефелин	Биотит	Лабрадор	Альбит	Мусковит	Клинохлор
SiO ₂	43,07	36,07	55,88	66,20	45,48	32,00
TiO ₂	-	2,03	-	-	0,30	-
Al ₂ O ₃	33,74	17,69	27,01	21,70	31,37	15,01
Fe ₂ O ₃	0,3	2,59	0,51	0,10	4,88	1,83
FeO	-	18,60	-	-	1,70	1,23
CaO	0,5	0,27	10,02	1,40	-	-
MgO	-	9,24	0,24	-	1,40	36,97
Na ₂ O	16,11	0,20	5,31	9,79	0,48	0,03
K ₂ O	6,0	9,18	1,01	0,65	10,97	0,006
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2,17	3,5	3,5	5,2	2,4	3,6

Удельная поверхность S
в м²/г

4,5 3,5 2,9 4,0 5,2 3,3

Примечание. Fe₂O₃ (общее) в биотите – 23,05; в клинохлоре – 3,19 и мусковите – 6,75%.

Таблица 2

Характеристика 0,005 н. исходных растворов фульвокислот

рН	Содержание, мг/л								% золы	Горизонт
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO MgO	Na ₂ O	K ₂ O	C _{орг}		
2,60	6,0	3,0	1,3	0,23	2,0	1,9	1,9	330	2,0	A ₁
2,70	15,2	6,5	0,9	0,13	10,0	4,2	2,1	340	2,4	Bh

Очищенные от минеральных примесей и приготовленные для экспериментов фульвокислоты имели концентрацию 0,005 н, что устанавливалось нами путем их титрования 0,01 н. раствором NaOH до рН 7,0. Эта граница рН взята нами условно, поскольку мы имели дело по существу со смесями кислот, константы диссоциации которых нам пока не известны. Содержание золы и подробная характеристика фульвокислот из исследованных нами горизонтов дана в табл. 2. Миллиномальные растворы исходных фульвокислот соответствовали по сухому веществу одному грамму на литр.

Опыты были поставлены при комнатной температуре и атмосферном давлении с отношением Т:Ж = 1:100 и продолжительностью 1,3,5,7,10,20,30 суток и для некоторых опытов от 10 мин и до 100 суток. Утром и вечером колбы со смесью кислоты и минерала встряхивались от руки в течение 10 мин. Условия стерильности умышленно не соблюдались. Отделение жидкой фазы от твердой, а также анализ растворов проводились такими же методами, какие были описаны нами в более ранней работе (Соколова, Нужденковская, 1968).

Во всех поставленных нами экспериментах определение углерода в исходных растворах и в вытяжках из минералов было проведено спектрофотометрическим методом Д.С. Орлова и Н.М. Гриндель (1967_{1,2}).

Нормальность вытяжек из минералов, так же, как и растворов фульвокислот устанавливалась при помощи их титрования 0,01 н. раствором едкого натрия до рН 7,0.

Кратко остановимся на результатах наших исследований.

РАЗЛОЖЕНИЕ МИНЕРАЛОВ ФУЛЬВОКИСЛОТАМИ ИЗ ГОРИЗОНТА Bh

Разложение исследованных нами минералов под влиянием фульвокислот из горизонта Bh сопровождается выносом в раствор всех присутствующих в минералах химических компонентов. Более легко выносятся из минералов щелочи, щелочно-земельные элементы и присутствующие в минералах примеси и значительно труднее пере-

ходят в раствор кремнезем, алюминий и титан. Наличие в фульвокислотных растворах Si и Al доказывает, что процесс разложения минералов сопровождается разрушением самой кристаллической решетки.

По степени разложения, о которой можно судить по общему количеству вынесенных в раствор химических компонентов, взятые нами минералы можно расположить в следующий ряд: нефелин > лабрадор \gg биотит > альбит > мусковит > клинохлор. Из этого ряда видно, что наиболее легко разлагаемым минералом является нефелин, а к более устойчивым относятся мусковит и клинохлор. Интенсивность разложения не очень велика: нефелин разложился всего на 2,4%, лабрадор и биотит на 1%, а мусковит и клинохлор лишь на десятые доли процента.

Вынос в раствор фульвокислот щелочно-земельных и щелочных элементов обуславливает подщелачивание среды на 3,3 единицы pH в случае разложения нефелина и около единицы pH при разложении остальных минералов.

Влияние времени взаимодействия фульвокислот с минералами, более подробно рассмотренное нами при разложении нефелина, биотита и лабрадора, сказывается очень отчетливо как на общей интенсивности их разложения, так и на всем дальнейшем поведении вынесенных в раствор компонентов. Результаты, приведенные в табл. 3 и на фиг. 1, ясно показывают, что основной процесс разложения минералов происходит именно в первые сутки их взаимодействия с фульвокислотами. На пятые сутки наблюдается некоторое увеличение разложения, а затем в большинстве случаев после 20 суток растворенные ранее продукты высаживаются обратно в осадок, который состоит главным образом из алюминия, кремнезема, титана и углерода. Содержание в растворах железа и щелочей остается в течение всего времени неизменным, или меняется незначительно.

Вынесенные из минералов в раствор Al и Fe, как было показано и прежними нашими исследованиями (Соколова, Нужденковская, 1968), находятся в виде комплексных соединений с фульвокислотами. Наличие этих соединений и их характер установлены нами электрохимическими методами. Метод электрофореза на бумаге фульвокислотных вытяжек из всех шести исследованных нами минералов показал на электрофореграммах четко выраженные комплексы двух видов: анионных хорошо подвижных и электронейтральных неподвижных. Изучение комплексного состояния алюминия в растворах после разложения нефелина, биотита и лабрадора впервые примененным к данным экспериментам методом количественного электрофореза позволило нам установить, что перешедший из минералов в раствор Al связан с фульвокислотами главным образом в виде электронейтральных комплексов и в меньшей степени в виде отрицательно заряженных. Первые присутствуют в большем количестве в более щелочных средах, вторые приурочены к более кислым. Более подробно этот вопрос будет рассмотрен в главе 6.

Таблица 3

Разложение минералов фульвокислотами из горизонта Bh (рН исходного

Минерал	Время в сут-ках	рН вытяжки	Содержание в				
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO
Нефелин	1	5,65	92,4	49,1	-	-	-
	3	5,80	98,0	53,5	-	-	-
	5	5,85	106,5	66,0	-	-	-
	7	5,90	86,7	63,5	-	-	-
	10	5,90	86,7	63,5	-	-	-
	20	5,90	86,7	63,5	-	-	-
	30	6,02	14,0	6,75	-	-	-
Биотит	1	3,16	8,9	14,0	16,6	1,0	-
	3	3,25	10,3	16,9	19,1	1,0	-
	5	3,30	18,8	18,5	20,6	Не обн.	-
	7	3,43	16,9	20,9	20,0	"	-
	10	3,45	17,4	18,5	22,0	"	-
	20	3,42	12,0	18,0	22,5	"	-
	30	3,52	8,9	3,0	25,0	"	-
Лабрадор	1	3,34	10,8	20,5	14,0	-	14,0
	3	3,50	17,6	23,5	16,0	-	18,2
	5	3,60	20,2	33,5	19,8	-	28,0
	7	3,60	17,5	25,5	17,0	-	28,8
	10	3,65	17,4	25,5	17,0	-	25,2
	20	3,66	16,0	25,5	17,5	-	Не опр.
	30	3,80	17,4	6,8	16,3	-	25,2
Альбит	5	3,36	17,3	28,5	3,4	-	Следы
	30	3,50	16,5	8,5	3,6	-	"
Мусковит	5	3,05	4,6	16,0	3,0	-	-
	30	3,20	8,0	2,5	3,4	-	-
Клинохлор	5	3,10	2,4	9,3	1,8	-	-
	30	3,40	10,3	1,0	2,7	-	-

Устойчивость комплексов Al и Fe в растворах может сохраняться в течение довольно длительного времени. Лишь после 20 суток выдержки опытов комплексы Al в различных вытяжках из минералов теряли свою устойчивость и выпадали в осадок в виде нерастворимых соединений, причем одновременно с выпадением из растворов Al уменьшалось содержание углерода в вытяжках.

Рассмотрев общую картину разложения исследуемых минералов под влиянием фульвокислот из горизонта Bh, остановимся на некоторых индивидуальных особенностях разложения отдельных мине-

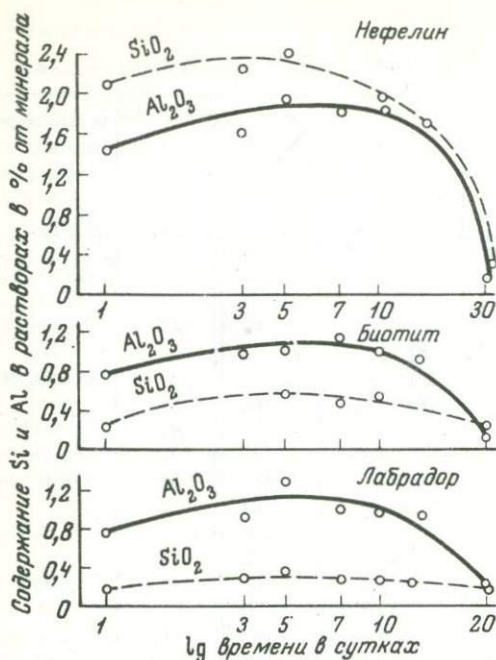
раствора - 2,70; н. кислоты - 0,0051)

вытяжках, мг/л				SiO ₂	C _{орг} , мг/л	Нормальность растворов после разложения минералов
MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма	Al ₂ O ₃		
-	37,1	16,4	195,0	3,19	240	0,00123
-	42,0	25,1	218,6	3,11	-	-
-	45,9	22,1	240,5	2,74	240	0,00097
-	48,0	13,0	211,2	2,31	-	-
-	48,8	13,5	212,5	2,31	230	0,00090
-	48,8	11,5	210,6	2,31	-	-
-	38,7	6,1	65,6	3,50	190	0,00051
10,0	4,3	16,8	71,6	1,06	290	0,00416
11,5	4,5	26,0	89,2	1,03	-	-
11,0	3,9	14,6	87,4	1,62	290	0,00394
11,0	4,7	11,4	84,0	1,42	-	-
11,0	1,7	10,0	80,6	1,53	280	0,00390
11,0	2,4	7,8	73,7	1,13	-	-
11,0	3,0	11,9	62,8	5,00	250	0,00350
Следы	10,3	8,3	77,9	1,01	310	0,00394
"	7,8	Не опр.	-	1,27	-	-
"	7,3	2,0	110,7	0,98	280	0,00336
"	4,8	2,0	94,8	1,16	-	-
"	3,8	2,1	91,0	1,15	280	-
"	4,8	1,3	-	1,07	-	-
"	4,3	2,1	72,1	4,36	240	0,00287
-	13,9	2,3	65,5	1,04	300	0,00371
-	12,9	2,9	44,4	-	290	0,00355
Следы	1,3	7,4	32,3	0,48	280	0,00433
"	0,8	8,2	22,9	-	280	0,00426
16,4	3,0	0,7	33,6	0,43	310	0,00420
21,4	0,4	0,4	36,4	-	280	0,00367

ралов, обусловленных как их химическим составом, так и присущим им структурным строением.

Нефелин. Максимальный вынос всех компонентов в раствор фульвокислот при разложении нефелина достигает 240 мг/л (окислы) из них 106,5 мг/л составляет SiO₂, 66 мг/л Al₂O₃ и 67 мг/л R₂O. Вынос элементов в процентах от их исходного содержания в минерале происходит в следующем порядке: R₂ > Si > Al.

Вследствие малой устойчивости минерала и его относительно высокой способности к разложению, основной расход фульвокислот



Фиг. 1. График выноса и поведения Si и Al в растворах при разложении минералов фульвокислотами из горизонта Bh подзола

(примерно на 76%) происходит в первые же сутки их взаимодействия. В результате этого концентрация кислоты в период максимального разложения, т.е. через 5 суток падает до 0,0009 н., а через 30 суток раствор фульвокислот становится разбавленным ровно в 10 раз против исходного (см. табл. 3).

Характерным для нефелина является тот факт, что молярные соотношения

в растворах SiO₂ и Al₂O₃ в период максимального разложения минерала, когда еще не началось выпадение компонентов в осадок, равны 2,7–2,3, т.е. относительно близки к их соотношениям в исходном минерале (2,17). Это положение позволяет предполагать, как было высказано уже и раньше, что при действии на нефелин фульвокислотами, происходит разрушение минерала по типу его "растворения", т.е. когда из минерального каркаса и кремнезем и алюминий выносятся почти в тех же соотношениях, в каких они находились и в кристаллической решетке минерала.

Биотит. Максимальный вынос компонентов при разложении биотита равен 89 мг/л, из них составляют в мг/л: SiO₂ – 18,8;

Al₂O₃ – 19,0; Fe₂O₃ – 20,5; R₂O – 18,5 и MgO – 11,5. Исходя из процентного содержания в минерале, переход в раствор катионов и их вынос в фульвокислотную вытяжку идет в следующем порядке: R₂ > Mg > Al ≥ Fe > Si.

Как видно, при разложении биотита, в отличие от нефелина, в связи с более кислой реакцией раствора кремнезем извлекается труднее, чем алюминий. Отсюда и молярные соотношения этих элементов значительно меньше в растворе (1,4–1,7), чем в минерале (3,5), причем Al выносятся из биотита не только легче Si, но наравне с железом или даже немного больше, чем Fe. Следовательно, здесь уже такого "растворения" как при разложении нефелина

лина не происходит, а разрушение минерала идет по другому пути.

Содержащийся в биотите титан выносится фульвокислотами очень слабо. В первые 1–3 суток титан найден был в растворе в количестве 1 мг/л, а в течение остального времени колориметрический метод определения титана с применением диантипирилметана не уловил его в растворах.

Расход фульвокислот при разложении биотита небольшой. В течение всего времени концентрация растворов уменьшилась лишь на 23% против исходной и стала равной 0,00390 н. Следовательно, 77% кислот осталось практически неизрасходованным на разложение биотита.

Лабрадор. Общий вынос всех компонентов из лабрадора составляет 113 мг/л. Из них в мг/л: SiO_2 – 20; Al_2O_3 – 34; CaO – 28; Fe_2O_3 – около 20 и R_2O около 10. Очередность выноса элементов в раствор идет по следующему ряду: $\text{Fe} > \text{R}_2 > \text{Ca} > \text{Al} > \text{Si}$.

Присутствующее в лабрадоре и нехарактерное для него железо выносится как примесь быстрее всех других компонентов, в количестве 35% от его исходного содержания в минерале.

Согласно нашим данным Al выносится из лабрадора так же, как и из биотита с большей легкостью, чем Si, что, очевидно, также можно объяснить кислой реакцией раствора, равной 3,6, при которой Al более растворим, чем Si.

Отличным от других минералов и характерным только для лабрадора является поведение в растворах SiO_2 . При высаживании со временем алюминия, кремнезем не садится и его содержание в растворах остается постоянным (см. фиг. 1). Следовательно, разложение биотита и лабрадора фульвокислотами идет, очевидно, с изменением остаточного материала, но поскольку это разложение весьма слабое, а химический состав обоих минералов очень сложный, то уловить какое-либо изменение твердой фазы довольно трудно.

Процесс разложения альбита, мусковита и клинохлора был рассмотрен нами только за 5 и 30 суток. Общий ход их разложения за это время не отличается от вышеописанных минералов. Также наблюдается высаживание со временем из растворов Al, а содержание Si и Fe или остается постоянным, или несколько увеличивается.

Альбит менее растворим, чем лабрадор, имея суммарный вынос всех компонентов, равный 65 мг/л, но порядок выноса элементов $\text{Fe} > \text{R}_2 > \text{Al} > \text{Si}$ и весь дальнейший процесс его разложения сходны с лабрадором. Присутствующее в виде незначительной (0,1%) примеси железо выходит из минерала. Кремнезем при pH раствора 3,6 плохо растворим и потому слабо выносится.

Клинохлор и мусковит разлагаются почти в равной степени, сумма растворенных компонентов составляет 34 мг/л. Растворимость отдельных элементов и их вынос в раствор идет по сле-

Таблица 4

Разложение минералов фульвокислотами из горизонта Вh

Минерал	Время, в сутках	Процент выноса компонентов от исходного содержания в минералах							
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Нефелин	1	2,14	1,45	-	-	-	-	2,30	2,73
	3	2,27	1,58	-	-	-	-	2,60	4,18
	5	2,47	1,95	-	-	-	-	2,85	3,67
	7	2,00	1,88	-	-	-	-	2,97	2,16
	10	2,00	1,88	-	-	-	-	3,02	2,25
	20	2,00	1,88	-	-	-	-	3,03	1,90
	30	0,32	0,20	-	-	-	-	2,39	1,01
Биотит	1	0,24	0,78	0,72	0,49	-	1,08	21,5	1,83
	3	0,28	0,95	0,82	0,49	-	1,24	22,5	2,83
	5	0,52	1,04	0,88	Нет	-	1,19	19,5	1,59
	7	0,46	1,13	0,86	"	-	1,19	23,5	1,24
	10	0,48	1,04	0,95	"	-	1,19	8,5	1,08
	20	0,33	1,01	0,98	"	-	1,19	12,1	0,85
	30	0,24	0,17	1,08	"	-	1,19	15,0	1,29
Лабрадор	1	0,19	0,76	27,4	-	1,40	-	1,94	8,3
	3	0,31	0,87	31,3	-	1,82	-	1,46	-
	5	0,36	1,24	38,8	-	2,80	-	1,37	2,0
	7	0,31	0,94	33,3	-	2,80	-	0,90	2,0
	10	0,31	0,94	33,3	-	2,52	-	0,65	2,1
	20	0,29	0,94	34,3	-	He опр.	-	0,90	1,3
	30	0,31	0,25	31,8	-	2,52	-	0,80	2,0
Альбит	5	0,26	1,31	34,0	-	-	-	1,42	3,5
Клинохлор	5	0,075	0,62	0,56	-	-	0,44	100	100
Мусковит	5	0,10	0,51	0,44	-	-	-	2,7	0,67

дующему ряду: для клинохлора - $R_2 > Al > Fe > Mg > Si$, для мусковита - $R_2 > Al > Fe > Si$. Не входящие в формулу минерального

вида Na и K в клинохлоре выносятся из минерала нацело, т.е. на 100% (табл. 4). По химическому составу и кристаллохимическому строению исследованный нами клинохлор сходен с пеннинном и представлен мало железистой, но сильно магниальной разностью.

Несколько опытов было нами поставлено по разложению минералов гуминовыми кислотами из этого же горизонта Вh. Результаты экспериментов показали, что при всех прочих равных условиях, общая интенсивность разложения минералов гуминовыми кислотами была значительно слабее по сравнению с действием на эти же минералы фульвокислот. Об этом можно было судить по количеству общего выноса всех растворенных компонентов в том и другом слу-

чаях. Так, сумма выноса этих компонентов при разложении минералов гуминовыми кислотами составляла в различных вытяжках в мг/л: из нефелина - 158, из биотита - 47, из лабрадора - 45, из альбита - 30, из мусковита - 25 и из клинохлора - 23. Характерно, что щелочи выносились гуминовыми кислотами в тех же количествах из минералов, как и фульвокислотами, а кремнезем, алюминий, железо и титан в существенно меньших.

Сравнивая эти данные с результатами, приведенными в табл. 3, видно, что из двух гумусовых кислот, формирующихся в подзолистых почвах в гумусово-иллювиальном горизонте B_h, гуминовые кислоты, вследствие своей более длинной цепи структурных единиц, а отсюда и более сложного химического состава, являются по сравнению с фульвокислотами, менее агрессивным фактором выветривания. Структурные особенности гуминовых кислот служат, до некоторой степени, причиной и более слабой их способности к комплексобразованию, а отсюда и к более трудному извлечению из минералов и растворению таких катионов, как алюминий и железо.

ДЕЙСТВИЕ НА МИНЕРАЛЫ ФУЛЬВОКИСЛОТ ИЗ ГОРИЗОНТА A₁

Для сравнения с действием на минералы фульвокислот из горизонта B_h нами были поставлены опыты по разложению минералов фульвокислотами из горизонта A₁ на различные промежутки времени, начиная с 10 минут и кончая 100 сутками.

Вызвано это было тем обстоятельством, что согласно литературным данным (Пономарева, 1950) гумусовые кислоты, содержащиеся в различных горизонтах почвенного подзолистого профиля, характеризуются неоднородностью своего фракционного состава, вследствие чего фульвокислоты верхнего гумусового горизонта A₁ и гумусово-иллювиального горизонта B_h должны обладать разными свойствами, а следовательно и неодинаково действовать на минералы.

Действительно, в ходе проведения экспериментов выяснилось, что процесс разложения минералов под влиянием кислот горизонта A₁ оказался отличным от действия кислот из горизонта B_h. Это отличие проявилось как в интенсивности разложения минералов, так и в поведении в растворах отдельных элементов.

Согласно нашим данным фульвокислоты горизонта B_h обладали более сильным эффектом разложения по сравнению с такими же кислотами из горизонта A₁. Особенно резко это выявилось при разложении нефелина, максимальный вынос компонентов которого кислотами из горизонта B_h составлял 240 мг/л, а кислотами из горизонта A₁ - только 76 мг/л. Для других минералов эта разница оказалась менее значительной и соответствовала 10-20 мг/л. Однако максимум разложения нефелина под влиянием кислот из B_h был достигнут после 5 суток взаимодействия реагентов, а при раз-

Таблица 5

Действие на минералы фульвокислот из горизонта A_1 подзолов

Минерал	Продолжительность опытов	pH вытяжки	Содержание в вытяжках, мг/л								
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма
Биотит	1 (сутки)	2,83	14,0	17,0	18,0	0,67	-	10,0	3,4	11,3	74,4
	5	2,84	16,0	17,5	20,0	0,70	-	10,0	3,8	12,6	80,6
	10	3,17	16,0	17,0	22,0	0,77	-	16,1	5,4	14,5	91,8
	20	3,16	18,0	16,0	18,4	He опр.	-	He опр.	6,0	14,3	-
	30	3,00	18,0	16,0	21,0	0,52	-	22,0	6,0	14,0	97,5
	100	3,35	19,0	16,0	26,8	He опр.	-	14,0	6,0	14,0	95,8
Альбит	1 (сутки)	3,00	9,2	18,0	2,3	-	10,0	-	13,5	3,4	56,4
	5	3,00	12,0	20,0	2,2	-	10,0	-	11,4	3,2	58,8
	10	3,00	10,5	20,0	2,3	-	10,0	-	11,0	2,5	56,3
	30	3,20	10,5	21,5	2,3	-	7,0	-	13,9	2,5	57,7
	100	3,20	13,4	23,0	3,2	-	7,7	-	13,7	2,9	63,9
Нефелин	10 (минуты)	4,05	18,0	27,5	-	-	-	-	26,0	5,3	76,8
	30	4,50	12,0	25,0	-	-	-	-	27,6	6,5	71,1
	60	4,78	9,0	22,0	-	-	-	-	28,4	7,4	66,8
	1 (сутки)	5,02	7,5	1,5	-	-	-	-	28,0	7,0	44,0
	5	5,20	2,5	He обн.	-	-	-	-	-	-	-
	10	5,68	2,5	"	-	-	-	-	-	-	-
30	5,90	2,5	"	-	-	-	-	-	-	-	

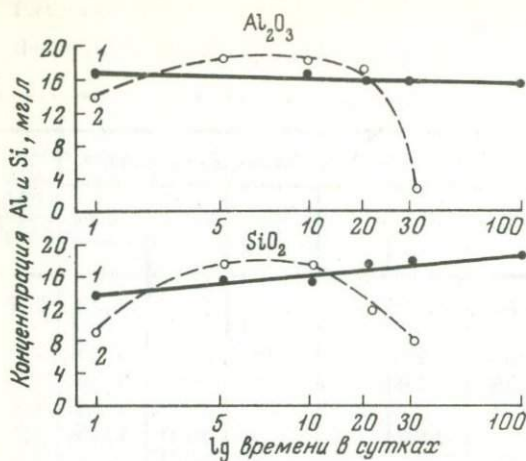
ложении кислотами из A_1 уже через 10 минут. Причем в последнем случае происходило не только очень быстрое максимальное разложение нефелина с большим выносом из него растворенных компонентов, но и очень быстрое выпадение продуктов разложения обратно в осадок. Буквально через сутки в вытяжках было обнаружено совсем незначительное количество Si и Al и полное отсутствие Al уже на пятые сутки с резким уменьшением содержания в растворах $C_{орг}$.

Специфические особенности фульвокислот из обоих горизонтов обусловили неодинаковое поведение в растворах основных химических компонентов у разных минералов. Под влиянием кислот из Bh по мере продолжительности их действия на все шесть минералов происходило выпадение из растворов Si, Al и Ti. При разложении фульвокислотами из A_1 биотита и альбита вынесенные в раствор Al, Si, и Fe в осадок не выпадали и их содержание в вытяжках в течение 100 суток сохранялось почти постоянным. (фиг. 2, табл. 5).

C, мг/л	Вынос компонентов от исходного содержания в минерале, %								$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	
	0,39	0,96	0,78	0,33	-	1,08	17,0	1,23	1,4
290	0,44	0,99	0,86	0,34	-	1,08	19,0	1,37	1,5
	0,44	0,96	0,95	0,38	-	1,74	27,0	1,58	1,6
	0,50	0,90	0,79	-	-	-	30,0	1,56	1,8
	0,50	0,90	0,91	0,26	-	2,38	30,0	1,53	1,8
240	0,53	0,90	1,16	-	-	1,52	30,0	1,53	2,0
	0,14	0,83	23,0	-	7,0	-	1,30	5,2	0,87
330	0,18	0,92	22,0	-	7,0	-	1,16	5,0	1,00
330	0,12	0,92	23,0	-	7,0	-	1,10	3,8	0,89
320	0,16	1,00	23,0	-	5,0	-	1,42	3,8	0,83
320	0,17	1,06	32,0	-	5,5	-	1,40	4,5	1,00
270	0,41	0,81	-	-	-	-	1,61	0,88	1,1
270	0,28	0,74	-	-	-	-	1,71	1,08	0,81
230	0,20	0,65	-	-	-	-	1,76	1,20	
200									
110									

Ряд растворимости элементов и порядок выноса их из биотита и альбита сохранился таким же, как и при разложении этих минералов кислотами из Bh, т.е.: $\text{R}_2 > \text{Mg} > \text{Al} \geq \text{Si} > \text{Ti}$. Соотношения SiO_2 и Al_2O_3 в растворах были вдвое меньше, чем полагается по формуле минерала.

Полученный нами аналитический материал вполне согласуется с природными свойствами фульвокислот, накапливающихся в разных горизонтах почвенного подзолистого профиля. Для гумусово-иллювиального горизонта характерно накопление наиболее активных и более диссоциированных фракций фульвокислот, повышенная активность микробной деятельности, наличие наряду с высокомолекулярными формами органики кислотнорастворимых форм органического вещества, а также развитие вторичных процессов, способствующих взаимной коагуляции органических и минеральных веществ. Все эти свойства у кислот горизонта A_1 выражены слабее.



Фиг. 2. График выноса и поведения Al и Si в растворах при разложении биотита фульвокислотами из разных горизонтов почвенного профиля

1 — кислота из горизонта A₁, 2 — кислота из горизонта Bh.

Суммируя изложенное относительно разлагающей способности фульвокислот горизонта A₁ можно сказать, что при разложении ими малоустойчивых минералов, происходит большой вынос Si и Al, которые, вследствие пересыщенности ими растворов тут же выпадают в осадок. При разложении трудно растворимых минералов Si и Al в осадок не выпадают и в течение некоторого времени способны мигрировать.

РАЗЛОЖЕНИЕ МИНЕРАЛОВ СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

Интересно сопоставить данные по интенсивности разложения минералов гумусовыми кислотами с действием на них серной кислотой той же концентрации. Вследствие своего большого содержания в природных водах за счет разложения сульфидсодержащих минералов, серная кислота должна принимать существенное участие в процессах выветривания минералов. Экспериментальные данные относительно действия серной кислоты разных концентраций и при различных условиях на некоторые минералы приводятся в соответствующей литературе (Гинзбург и др., 1968).

В настоящих экспериментах рассматривается влияние 0,005 н. растворов серной кислоты на нефелин и биотит в течение 1, 5, 10, 20 и 30 суток.

Согласно полученным результатам серная кислота указанной концентрации неодинаково действует на нефелин и биотит и обуславливает различный ход их разложения со временем.

Биотит. Интенсивность разложения биотита под влиянием серной кислоты в течение первых пяти суток близка к таковой же фульвокислотах, но значительно выше, чем в гуминовых кислотах. По мере дальнейшего настаивания минерала с кислотой процесс разложения усиливается и вынос всех компонентов в раствор уве-

Таблица 6

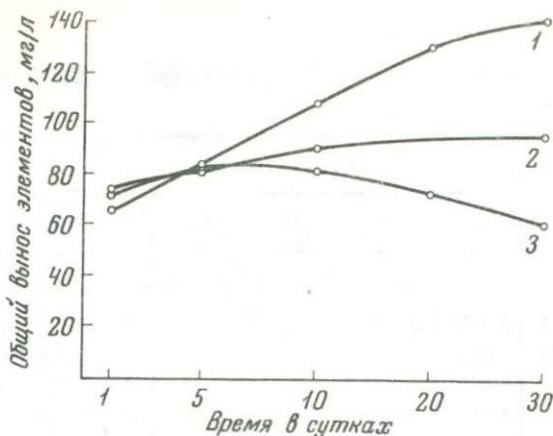
Разложение минералов 0,005 н. растворами серной кислоты, pH = 2,34

Минерал	Время в сутках	pH вытяжки	Компоненты						Сумма
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	
Содержание в вытяжках в мг/л									
Нефелин	1	3,95	66,0	48,0	Следы	-	45,6	14,4	174,0
	5	4,13	93,0	35,0	"	-	61,4	23,0	212,4
	10	4,34	95,0	19,0	"	-	85,0	29,0	228,0
	20	4,32	100,0	9,5	"	-	90,5	34,4	234,4
	30	4,45	102,0	4,0	"	-	95,4	34,6	236,0
Биотит	1	2,52	10,2	15,0	18,6*	8,0	1,2	12,7	65,7
	5	2,56	16,0	17,5	25,7	6,5	3,7	15,1	84,5
	10	2,66	20,4	24,0	32,5	12,1	3,0	17,7	109,7
	20	2,90	28,3	33,0	39,3	12,1	2,6	18,8	133,1
	30	3,05	32,8	33,0	42,9	12,1	1,8	20,2	142,8
Вынос компонентов от содержания в минерале в %									
Нефелин	1		1,53	1,42	-	-	2,83	2,40	
	5		2,16	1,04	-	-	3,82	3,83	
	10		2,21	0,56	-	-	5,28	4,83	
Биотит	1		0,28	0,85	0,80	0,87	6,0	1,38	
	5		0,44	1,00	1,10	0,70	18,5	1,64	
	10		0,57	1,36	1,40	1,31	16,0	1,93	
	20		0,78	1,87	1,69	1,31	13,0	2,05	
	30		0,91	1,87	1,85	1,31	9,0	2,21	

* В биотите железо найдено в виде Fe²⁺, здесь дано в виде общего.

личивается. Так, например, содержание в вытяжках за 30 суток SiO₂ увеличилось в мг/л от 10 до 33, Al₂O₃ от 15 до 33, Fe₂O₃ от 18 до 43 и R₂O от 14 до 22. Сумма окислов возросла за это время от 66 до 143 мг/л (табл. 6, фиг. 3).

Вынос элементов (в %) от их исходного содержания в минерале колебался за различные промежутки времени в следующих пределах: для SiO₂ от 0,28 до 0,91; для Al₂O₃ от 0,85 до 1,86; для Fe₂O₃ от 0,81 до 1,86; для MgO от 0,87 до 1,31; для Na₂O от 6,0 до 18,5 и для K₂O от 1,38 до 2,20. Из этих данных следует, что наиболее растворимыми являются щелочи и железо, за железом или наравне с ним идет алюминий и самым устойчивым



Фиг. 3. График выноса общей суммы элементов из биотита 0,005н растворами кислот за 30 суток
 1 - H₂SO₄; 2 - фульвокислотами из горизонта A₁;
 3 - фульвокислотами из горизонта B_n

является кремнезем. Следовательно, по своей растворимости и очередности выноса в раствор названные элементы в большинстве случаев располагаются в следующий ряд: R₂ > Fe > Al > Mg > Si. Молярные отношения содержащихся в растворах SiO₂ и Al₂O₃ намного меньше, чем полагается по структурной формуле минерала (3,5) и колеблется от 1,15 до 1,69.

Извлечение титана из биотита серной кислотой слабой концентрации (0,005 н.) почти не происходит. Присутствие этого элемента в растворах улавливается только лишь в виде следов. Однако вынос титана из такого же биотита более концентрированными растворами (0,05 н.) серной кислоты может быть в очень значительных количествах и в опытах, имеющих полугодичную выдержку, достигать 14,75 мг/л (Матвеева и Рождественская, 1968). Действие на биотит более сильными (0,05 н.) растворами H₂SO₄ вообще приводит к значительно большей растворимости биотита и увеличению выноса в раствор элементов во много раз. Так, по данным вышеназванных авторов за 30 суток из биотита было вынесено в мг/л: SiO₂ - 152, Al₂O₃ - 110, Fe₂O₃ - 163, RO - 42, R₂O - 50 и TiO₂ - 7,8. Общая сумма всех компонентов, выраженная в виде окислов, составляла 526 мг/л. Таким образом, по сравнению с миллионными растворами H₂SO₄ содержание различных компонентов в ее сантионных растворах увеличилось в следующих пределах: общая сумма окислов в 3,6 раза, кремнезем в 4,6 раза, алюминий и железо в 3,5 раза и щелочи в 2,5 раза.

Следовательно, увеличение концентрации серной кислоты в 10 раз не способствовало пропорциональному увеличению разложения минерала тоже в 10 раз, поскольку это не прямая зависимость, а более сложная.

Из сказанного о биотите вытекают два существенных вывода: а) при разложении биотита серной кислотой в течение 30 суток идет постепенное увеличение степени его разрушения и никакого высаживания из растворов ранее вынесенных основных химических компонентов в течение всего времени выдержки опытов не идет, б) отсутствие титана в растворах серной кислоты, взятой нами концентрации, и наличие титана в фульвокислотных вытяжках из биотита свидетельствует, очевидно, о тяготении этого элемента к образованию комплексных соединений в виде фульватов.

Нефелин. Процесс разложения нефелина серной кислотой данной концентрации резко отличен от разрушения этого же минерала гумусовыми кислотами. По сравнению с фульвокислотами из горизонта Вh здесь ниже интенсивность разложения нефелина за сутки и иное направление всего процесса. Связано это с отсутствием в растворах процессов комплексообразования и с величиной рН вытяжек, которая колеблется от 3,95 до 4,45.

В указанных интервалах рН содержание в растворах щелочей увеличивается со временем примерно вдвое, количество SiO_2 возрастает от 66 до 102 мг/л, а Al_2O_3 падает по мере увеличения рН среды. (см. табл. 6). В вытяжках за сутки при рН 3,95 Al_2O_3 содержится 48 мг/л, при рН 4,34 - 19 мг/л и при рН 4,45 - 4,0 мг/л.

Естественно, что в сернокислотных растворах, где Al не связан в комплекс, он не может находиться в растворенном виде уже после рН 4,0 и начинает выпадать в осадок в виде гидроокисей или основных солей. В фульвокислотных вытяжках, даже при рН 6,0 Al может содержаться в растворе в количестве 60 мг/л в виде комплексных соединений с органическими кислотами.

РАЗЛОЖЕНИЕ МИНЕРАЛОВ ВОДОЙ

По сравнению с гумусовыми кислотами действие воды на нефелин, биотит и лабрадор очень слабое. В настоящих экспериментах под влиянием воды в наибольшем количестве выносятся из минералов щелочи и значительно меньше кремнезема и алюминия, что подтверждают результаты наших прежних исследований и соответствует данным других авторов. Максимальный вынос R_2O из нефелина достигает, например 10 мг/л, из других минералов он соответственно меньше. Ни железа, ни титана вода из минералов не выносит. Количество перешедшего в раствор алюминия из нефелина и лабрадора составляет только десятые доли миллиграммов на литр. В вытяжках же из биотита алюминий не обнаружен. Величина растворимой кремнекислоты колеблется от 1,2 до 5,2 мг/л. Из трех

Таблица 7

Разложение минералов водой, pH=6,4

Минерал	Время в сутках	pH вытяжки	Содержание в вытяжках, мг/л								Сумма
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	
Нефелин	1	8,05	2,6	0,2	-	-	-	-	6,1	*	11,6
	3	8,08	2,8	0,3	-	-	-	-	5,3		
	5	8,15	3,3	0,34	-	-	-	-	6,0	1,94	
	7	7,90	3,7	0,47	-	-	-	-	6,6		
	10	8,10	4,5	0,64	-	-	-	-	9,6		
	30	7,82	5,2	1,45	-	-	-	-	8,5	1,78	
Биотит	1	7,60	1,25	Не обн.	Не обн.	Не обн.	-	1,0	2,85	8,91	14,0
	3	7,45	1,13	"	"	"	-	1,0			
	5	7,70	1,90	"	"	"	-	2,0	2,6	4,3	10,8
	7	7,50	1,81	"	"	"	-	2,0			
	10	7,64	2,20	"	"	"	-	1,0			
	30	7,07	2,87	"	"	"	-	1,0	1,34	5,1	10,2
Лабрадор	1	7,80	1,25	Следы	Не обн.	-	5,6	-			12,3
	3	8,20	1,60	0,3	"	-	6,7	-			
	5	7,90	2,30	0,3	"	-	6,7	-	2,0	1,0	
	7	8,00	3,60	0,7	"	-	6,7	-			
	10	7,85	3,10	0,6	"	-	6,7	-			
	30	7,56	2,90	0,25	"	-	6,8	-	1,9	0,7	

* Во всех местах, незаполненных данными, определения элементов не производились.

названных минералов наибольший вынос элементов идет из нефелина — 12–17 мг/л (табл. 7).

Ввиду слабого разложения минералов водой, подметить какие-либо существенные изменения в выносе химических элементов в зависимости от продолжительности опытов довольно трудно, однако некоторая тенденция к увеличению в растворах SiO_2 , Al_2O_3 ,

MgO и K_2O все же заметна. Так, например, содержание SiO_2 увеличивается в растворах со временем в таких пределах: для нефелина — от 2,6 до 5,2; для биотита — от 1,25 до 2,87 и для лабрадора — от 1,25 до 2,90 мг/л. Содержание щелочей в большинстве случаев остается неизменным и редко немного увеличивается.

Хотя интенсивность разложения минералов водой при прочих равных условиях значительно ниже, чем под влиянием водных растворов различных природных органических кислот, но в общегеологическом масштабе, учитывая время геологического порядка, это действие на выветривание минеральной части земной коры может оказаться весьма существенным.

ВЫВОДЫ

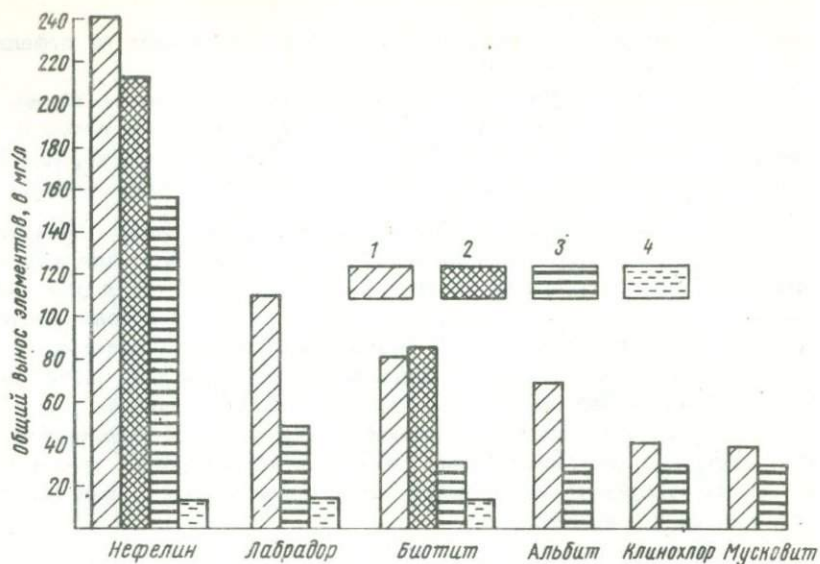
В настоящей главе рассматриваются экспериментальные данные по разложению ряда силикатных минералов — нефелин, лабрадор, альбит, биотит, клинохлор и мусковит — фульвокислотами из подзолов разных горизонтов почвенного профиля, а также серной кислотой и водой. В основу экспериментов положен фактор времени воздействия на минералы реагирующих агентов, начиная от 10 минут до 100 дней.

Исходя из изложенного в работе материала можно наметить следующие основные положения.

1. Устойчивость различных минералов к кислотному выветриванию обусловлена прежде всего их структурным строением и энергетическими свойствами. Среди минералов каркасной структуры наименее прочным является нефелин, а среди слюдистых — биотит. Значительно труднее разлагается альбит, клинохлор и мусковит (фиг. 4).

2. Разложение минеральных тел любыми кислотами начинается с выноса в раствор щелочей, обуславливающих различную реакцию среды, с которой далее теснейшим образом связана растворимость Al и Si и их дальнейшее содержание и соотношения в растворах. При более щелочных значениях pH (6,0), алюминий менее растворим, чем кремнезем и выносится труднее, чем SiO_2 ; при более кислом pH (3,0–3,6) алюминий более подвижен и выносится легче кремнезема. Элементы, присутствующие в минералах в виде примеси, извлекаются легче других и иногда нацело.

3. На интенсивность процессов выветривания и на судьбу вынесенных в раствор различных химических элементов существенное



Фиг. 4. Интенсивность разложения минералов различными кислотами и водой

1 - фульвокислоты из Bh; 2 - H₂SO₄; 3 - гуминовые кислоты из Bh; 4 - H₂O

влияние оказывает вид воздействующего агента. Из двух гумусовых кислот одного типа почв и одного горизонта почвенного профиля более энергично разлагают минералы фульвокислоты и слабее гуминовые. Более агрессивными являются кислоты из горизонта Bh, под влиянием которых по мере продолжительности их действия на минералы происходит выпадение из растворов Al, Si и Ti. Фульвокислоты из горизонта A₁ разлагают несколько слабее и способствуют устойчивости в растворах извлеченных из биотита и альбита элементов.

Действие на минералы серной кислоты по своей интенсивности разложения близко к действию фульвокислот, но имеет две особенности. Во-первых, 0,005 н. сернокислотные растворы не смогли извлечь из биотита титан и, во-вторых, - при разложении нефелина, вследствие создавшегося pH раствора, равного 4,0-4,5, шло осаждение не связанного в комплекс алюминия в виде гидроокиси.

Действие воды по сравнению с водными растворами органических кислот очень слабое. Вода извлекла из минералов главным образом щелочи, очень мало (5 мг/л) кремнезема и десятые доли мг/л Al.

4. Вынесенные из минералов в раствор Al, Fe и Ti находятся в виде комплексных соединений с гумусовыми кислотами. Комплексные соединения Al имеют разный заряд. С фульвокислотами Al

связан главным образом в виде электронейтральных комплексов и в меньшей степени в виде отрицательно заряженных.

5. Существенное влияние на процессы выветривания оказывает время взаимодействия минералов с различными кислотами. Наиболее сильный процесс разложения, сопровождающийся интенсивным выносом в раствор химических элементов, происходит в первые же моменты соприкосновения реагентов. В дальнейшем процесс может идти по разному: в одних случаях идет выпадение в осадок вынесенных продуктов (главным образом, Al, Si, Ti), в других — дальнейший рост разрушения и вынос химических элементов в раствор.

Устойчивость в различных растворах продуктов разрушения, т.е. возможность выпадения или невыпадения их в осадок, обусловлена несколькими причинами: пересыщением растворов растворенными катионами в виду сильного разложения минерала, взаимной коагулирующей со временем продуктов разложения и органического вещества и, наконец, повышением pH раствора, обуславливающего высаживание элементов, не связанных в комплекс, в осадок в виде гидроокисей.

6. Таким образом, при процессах выветривания минеральных тел земной коры под влиянием различных органических агентов играет роль не только вид и концентрация этих агентов, но также продолжительность их воздействия, обуславливающая как растворение минеральных веществ и их миграцию, так и высаживание из растворов отдельных продуктов разложения в осадок и их накопление.

Следовательно, чем устойчивее минерал к кислотному выветриванию, тем больше вероятность выноса продуктов разложения на более дальние расстояния и, наоборот, сильное разложение минералов приводит к выпадению растворенных веществ из пересыщенных ими растворов вблизи от места нахождения минералов и горных пород.

РАЗЛОЖЕНИЕ МИНЕРАЛОВ ФУЛЬВОКИСЛОТАМИ
ИЗ КРАСНОЗЕМОВ

Наши предыдущие экспериментальные исследования касались изучения разлагающего действия на силикатные минералы фульво- и гуминовых кислот, выделенных из подзолистых почв, которые развиты в северных районах нашей страны в условиях умеренно-влажного климата и характеризуются высоким содержанием фульвокислот, накапливающихся в двух почвенных гумусовых горизонтах: в верхнем перегнойно аккумулятивном горизонте A_1 и особенно в нижнем гумусово-иллювиальном горизонте B_h .

Однако большинство исследователей связывают образование некоторых бокситовых месторождений как внутри нашей страны, так и за ее пределами, с латеритным типом выветривания, протекающим в иных климатических условиях.

В результате латеритного выветривания, происходящего под влиянием теплого и влажного климата, при разложении основных и ультраосновных пород в нейтральных и слабо кислых условиях среды, идет растворение и усиленный вынос щелочей, щелочно-земельных элементов и кремнезема и накопление наименее растворимых при этих условиях алюминия, железа и титана. Процесс такого выветривания может привести к накоплению свободного глинозема и к постепенному возникновению бокситовой коры выветривания.

Вследствие установленной связи бокситовых месторождений с латеритным типом выветривания предполагалось поставить экспериментальные исследования по изучению влияния на минералы фульвокислот из красноземов, почвообразовательный процесс которых близок к латеритному. Для красноземов характерен интенсивный распад минеральной части почвы, происходящий под воздействием органических веществ, избыточное увлажнение, кислая реакция среды и усиленные процессы гумификации. Все это способствует высокому накоплению фульвокислот и может привести к активному участию гумуса красноземов в разрушении силикатов минералов. Однако экспериментальные данные, касающиеся этого вопроса, за исключением некоторых предварительных и единичных работ, почти отсутствуют, поэтому постановка наших экспериментов казалась своевременной и нужной.

Для исследования были взяты четыре минерала, с которыми мы работали ранее — нефелин, биотит, альбит и клинохлор и в качестве нового пятого минерала, еще не подвергнувшегося разложению гуму-

совыми кислотами, — каолинит. Каолинит представлял интерес из тех соображений, что, как известно, в условиях тропического и субтропического климатов, выветривание часто приводит к образованию минералов свободного глинозема по каолиниту и что в тех местах, где сохранился наиболее полно выраженный профиль коры выветривания бокситовых месторождений, гиббситовая зона может залегать непосредственно на каолиновой породе. Вот с этой точки зрения было интересно выявить устойчивость каолинита против действия органического фактора, в частности фульвокислот красносеземных почв, и определить пределы возможного выноса его при разложении кремнезема и алюминия.

Образцы красносеземов были собраны нами под пологом леса Батумского ботанического сада из верхнего гумусового горизонта A_1 , залегающего непосредственно под лиственной подстилкой на глубине 5–15 см.

По сравнению с другими типами почвообразования красносезема более сильно обогащены зольными элементами, в частности Al и Fe, а потому на единицу органического вещества в этих почвах приходится значительно больше минеральных веществ, чем, например, в подзолах. Вследствие этого методика очистки фульвокислот, полученных из красносеземов, требовала иного подхода, чем в случае с подзолами.

Первоначально, как и при исследовании подзолов, из красносеземной почвы приготавливалась аммиачная вытяжка, которая в дальнейшем была подкислена до pH 1,5 HCl для отделения фульвокислот от гуминовых. Далее, для получения фульвокислот с их минимальной зольностью, кислый их раствор был нейтрализован до pH 5,0 и затем вместо электродиализа, который применялся в предыдущих исследованиях, ставился сначала на диализ, потом пропускаться через амберлит марки UR-120 и, наконец, отфильтровывался через мембранные фильтры сначала № 5 с размерами пор $1,2 \mu$, а затем № 3 с размерами пор $0,7 \mu$. Концентрация отфильтрованного прозрачного раствора фульвокислот доводилась путем его титрования 0,01 н. раствором NaOH до 0,005 н., что соответствовало по сухому веществу около 1 г/л. Очищенный таким способом раствор фульвокислот анализировался на содержание в нем зольных элементов и был использован для экспериментов (табл. 8).

Эксперименты проводились в статических условиях, при нормальном давлении и комнатной температуре в течение различных сроков выдержки: от 10 минут и до 100 суток. Постановка их и применяемые для анализа жидких фаз методики были такими же, как и в ранее описанных опытах с подзолистыми почвами.

В отличие от предыдущих исследований в настоящих экспериментах при анализе жидкой фазы определялось количественное содержание и качественный состав выщелоченных продуктов не только в истинных растворах, но и в растворах коллоидного характера. Для этого жидкая фаза первоначально отфильтровывалась через простой беззольный фильтр с красной лентой для отделения растворов от

Таблица 8

Характеристика исходного раствора фульвокислот из красноземов

pH	Содержание в растворе, мг/л								% золы
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO + MgO	Na ₂ O	K ₂ O	C _{орг}	
2,60	3,6	1,5	0,6	0,08	4,0	3,3	1,5	370	1,08

мелких минеральных частиц и аликвотная часть такого раствора, обладающего явной опалесценцией, анализировалась отдельно. Оставшаяся часть раствора была отфильтрована уже через мембранный фильтр. В первом случае мы определяли в растворе суммарное содержание извлеченных из минералов химических компонентов, во втором же случае — только ту их часть, которая находилась в молекулярно растворенном состоянии.

Тот факт, что водные вытяжки из исследованных нами минералов не давали мутных опалесцирующих растворов, какие мы наблюдали при разложении этих же минералов органическими кислотами, дает нам право считать, что коллоидная фракция образовалась именно в результате самого процесса разложения минералов, а не за счет присутствия высокодисперсных частиц в исходном материале. Поэтому в дальнейшем при анализе фактического материала мы и рассматриваем отдельно количественное содержание химических компонентов в истинном растворе и в отличие от него — состав коллоидной фракции.

Результаты разложения минералов

Биотит. Максимальное количество растворенных в фульвокислотах химических компонентов при разложении биотита в течение 100 суток составляло 96 мг/л. В кислой среде с pH, колеблющимся от 2,9 до 3,4, вынос элементов по отношению к их исходному содержанию в минерале идет по следующим рядам: $(K + Na) > Mg > Al > Fe > Si > Ti$ или когда железо и алюминий меняются местами — $(K + Na) > Mg > Fe > Al > Si > Ti$. Во всех случаях кремнезем и титан наименее растворимы и выносятся из минерала в последнюю очередь (табл. 9, 10).

В истинном растворе молярные соотношения извлеченных из биотита компонентов после суточного разложения в большинстве случаев следующие: $Al_2O_3 : 2SiO_2 \cdot 0,95Fe_2O_3 \cdot 2,2MgO \cdot 1,3K_2O \cdot 0,08TiO_2$.

Вынос элементов происходит в молекулярно растворенном и коллоидном состоянии. Анализ коллоидной фракции показал, что она в значительном количестве содержит кремнезем, титан, алюминий и меньше железа. Вынос основных компонентов в коллоидном со-

Таблица 9

Разложение биотита фульвокислотами из красноземов

Продолжи- тельность опытов в сутках	рН вытяж- ки	Содержание компонентов в вытяжках, мг/л								SiO ₂ Al ₂ O ₃	C _{орг} , мг/л
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма		
Общее содержание											
1	2,87	37,2	15,5	18,7	1,02	Не опр.	3,4	12,0	-	4,0	Не опр.
5	3,08	33,0	20,5	23,0	1,02	"	3,4	12,0	-	2,7	"
10	3,15	32,8	23,5	25,1	0,92	"	3,4	12,0	-	2,3	"
20	3,30	31,3	25,5	32,3	0,85	"	7,9	12,0	-	2,0	"
30	3,35	31,3	23,5	26,5	0,79	"	7,8	15,2	-	2,3	"
100	3,45	23,4	22,2	25,2	0,49	"	9,7	19,7	-	1,8	"
В истинном растворе											
1	2,90	12,4	10,0	15,1	0,63	8,9	2,0	10,0	57,2	2,1	350
5	3,08	14,8	16,0	19,4	0,67	12,2	2,0	11,5	76,6	1,5	340
10	3,15	14,3	19,5	23,7	0,63	12,2	2,7	12,0	85,0	1,2	
20	3,30	19,2	20,5	27,0	0,53	12,2	2,7	12,0	94,1	1,5	330
30	3,35	21,1	18,0	20,1	0,42	16,1	2,9	13,8	92,3	2,0	310
100	3,45	16,6	19,2	22,4	0,33	16,2	5,4	15,8	95,9	1,4	290

Таблица 9 (продолжение)

Продолжи- тельность опытов в сутках	рН Вытяж- ки	Содержание компонентов в вытяжках, мг/л							SiO ₂ Al ₂ O ₃	C _{орг} мг/л
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	Na ₂ O	K ₂ O		
		В коллоидной форме				Не опр.				
1		24,8	5,5	3,6	0,39				7,6	
5		18,2	4,5	3,6	0,35				7,0	
10		18,5	4,0	1,4	0,29				7,8	
20		12,2	5,0	5,3	0,32				4,1	
30		10,2	5,5	6,4	0,37				3,1	
100		6,8	3,0	2,8	0,16				5,4	

Продолжи- тельность опытов в сутках	Процент выноса компонентов от исходного содержания в минерале (истинный раствор)						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
1	0,34	0,56	0,65	0,31	0,96	10,0	1,08
5	0,41	0,90	0,84	0,33	1,32	10,0	1,25
10	0,39	1,10	1,02	0,31	1,32	13,5	1,30
20	0,53	1,15	1,17	0,26	1,32	13,5	1,30
30	0,58	1,01	0,87	0,20	1,74	14,5	1,50
100	0,45	1,08	0,97	0,16	1,75	27,0	1,72

Таблица 10

Процент компонентов в коллоидной форме от общего растворенного количества

Продолжительность опытов в сутках	Компоненты			
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
1	66	35	19	38
5	55	21	16	34
10	56	17	5,6	31
20	38	19	16	37
30	32	23	24	47
100	29	13	11	32

Химический состав биотита в %

SiO₂ - 36,07

TiO₂ - 2,03

Al₂O₃ - 17,69

MgO - 9,24

FeO - 18,60

Na₂O - 0,20

Fe₂O₃ - 2,59

K₂O - 9,18

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 3,5$$

Формула минерального вида:



стоянии, исходя из их содержания в минерале, идет в следующем порядке: Si > Al > Ti > Fe. Их молекулярные соотношения в коллоидном растворе после разложения за сутки такие: Al₂O₃ · 7,6SiO₂ · 0,4Fe₂O₃ · 0,09TiO₂.

Таким образом, если в истинном растворе, содержащем как ионные, так и комплексные формы элементов, растворенные Si и Al находились в таких соотношениях, что на одну молекулу Al₂O₃ приходилось две или полторы молекулы SiO₂, то в коллоидной фракции их соотношения резко меняются в сторону увеличения кремневой кислоты и здесь на одну молекулу Al₂O₃ приходится от

7,0 до 7,6 молекулы SiO₂. При разложении биотита за одни сутки из всего количества извлеченного из минерала кремнезема 66% приходится на его коллоидную форму. Подобным же образом алюминия в виде коллоидов содержится 35 от его общего количества, титана - 38, а железа всего 16-19%. Титан выносятся в течение всего периода разложения в количестве 1 мг/л.

Продолжительность взаимодействия минерала с фульвокислотами по разному отражается на поведении элементов в истинном и кол-

Таблица 11

Сравнительные данные по действию на биотит фульвокислот горизонта A_1 подзолистых и красноземных почв

Продолжительность опытов в сутках	Почва	Вынос из минералов компонентов, мг/л							
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MgO	N_2O	K_2O	Сумма
1	Подзол	14,0	17,0	18,0	0,67	10,0	3,4	11,3	74,4
	Краснозем	12,4	10,0	15,0	0,63	8,9	0,2	10,0	57,2
5	Подзол	16,0	17,5	20,0	0,70	10,0	3,8	12,6	80,6
	Краснозем	14,8	16,0	19,4	0,67	12,2	2,0	11,5	76,6
10	Подзол	16,0	17,0	22,0	0,77	16,1	5,4	14,5	91,8
	Краснозем	14,3	19,5	23,7	0,63	12,2	2,7	12,0	85,0
20	Подзол	18,0	16,0	18,4	-	-	6,0	14,3	-
	Краснозем	19,2	20,5	27,0	0,53	12,2	2,7	12,0	94,1
30	Подзол	18,0	16,0	21,0	0,52	22,0	6,0	14,0	97,5
	Краснозем	21,1	18,0	20,1	0,42	16,1	2,9	13,8	92,3
100	Подзол	19,0	16,0	26,8	-	14,0	6,0	14,0	95,8
	Краснозем	16,6	19,2	22,4	0,33	16,2	5,4	15,8	95,9

лоидном растворе. В истинном растворе в зависимости от продолжительности опытов интенсивность разложения биотита растет и содержание большинства химических компонентов увеличивается. Лишь титан проявляет некоторую тенденцию к осаждению.

В коллоидном растворе наблюдается обратная картина: по мере продолжительности разложения биотита содержание всех элементов в растворах уменьшается. Такое явление можно объяснить с двух точек зрения: или со временем идет растворение самой коллоидной фракции, или происходит постепенное высаживание из коллоидного раствора элементов в осадок. Детальное рассмотрение распределения химических компонентов в истинных растворах позволяет предполагать, что уменьшение содержания в коллоидных растворах SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 связано скорее с их выпадением в осадок, чем с растворением самой коллоидной фракции. Выпавший осадок по своему составу характеризуется значительным преимуществом кремнезема над алюминием.

Следует отметить, что весь процесс разложения биотита под влиянием фульвокислот из красноземов, как в смысле его интенсивности, так и в смысле дальнейшего поведения в растворах продуктов разложения, сходен с характером разложения этого же минерала под влиянием фульвокислот из подзолов горизонта A_1 , что хорошо видно в табл. 11.

Альбит. По сравнению с биотитом, альбит — минерал более устойчивый против фульвокислотного выветривания. Сумма растворенных компонентов, перешедших из него в раствор после стосточного разложения была 67 мг/л. Железо и кальций, не характерные для альбита, а присутствующие в нем в виде незначительных примесей, обладали наилучшей растворимостью и наиболее интенсивно выносились из минерала. Этими же причинами можно объяснить большую скорость выноса калия по сравнению с натрием, так как калий в формулу минерального вида альбита не входит, но часто изоморфно замещает натрий.

Порядок выноса из альбита элементов в растворенном состоянии с учетом их процентного содержания в минерале во всех случаях сохранялся следующим: $\text{Fe} > \text{Ca} > \text{K} > \text{Na} > \text{Al} > \text{Si}$. Трудная растворимость кремнезема, как и при разложении биотита, связана с кислой реакцией системы, имеющей pH 2,9–3,0. Молярные соотношения химических компонентов, содержащихся в истинном растворе после разложения альбита в течение суток, таковы: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,8\text{SiO}_2 \cdot 0,8\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,8\text{CaO} \cdot 0,14\text{K}_2\text{O} \cdot 0,05\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Как видно из данных табл. 12 молярные соотношения Al_2O_3 и SiO_2 колеблются от 0,8 до 1,0, т.е. они значительно меньше, чем положено для минерала и меньше, чем мы получили при разложении биотита.

Коллоидная фракция извлеченных продуктов обогащена главным образом кальцием, алюминием и кремнеземом. От общего количества содержащихся в растворах элементов в коллоидную фракцию пе-

решло: Ca — от 50 до 80, Si — от 50 до 70, Al — от 20 до 54 и Na — 30%. Высокое содержание Al в виде коллоидов обуславливается вообще большим выносом общего Al при разложении альбита.

Ряд выноса компонентов в коллоидном состоянии за 10–20 суток, т.е. в период максимального разложения, когда еще не происходит выпадения коллоидов в осадок, выглядит так: $Ca > Fe > Al > Na > Si$, а их молекулярные соотношения следующие: $1Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 3,6CaO \cdot 0,4Na_2O$.

Из этих данных видно, что в случае разложения альбита, большого накопления кремнезема по отношению к алюминию не наблюдается и на одну молекулу Al_2O_3 приходится за различные промежутки времени от 2 до 4 молекул SiO_2 (в биотите 7,0).

Продолжительность выдержки опытов сказывается неодинаково на поведении химических компонентов в растворах. В истинных растворах содержание всех компонентов со временем увеличивается, напротив, в коллоидных растворах — уменьшается, так как они, как и при разложении биотита, выпадают в осадок уже после 20 дней разложения (табл. 12, 13).

Коллоидная фракция, возникшая при разложении альбита, в основном обогащена кальцием и значительно меньше содержит кремнезема и алюминия. По сравнению с первыми сутками разложения в течение 100 дней из коллоидного раствора высадилось в мг/л: кальция — 44, кремнезема 17 и алюминия — 14.

Следовательно, те различия в химическом составе коллоидных фракций, которые были получены при разложении альбита и биотита, как и вообще весь характер разложения того или иного минерала, обусловлены главным образом их кристаллохимическими свойствами и структурным строением.

В водную вытяжку из альбита перешло очень небольшое количество кремнекислоты и даже натрия, Al водой не выносился.

Интенсивность разложения альбита фульвокислотами из красноземов и подзолов почти одинаковая, что можно видеть в табл. 14.

Клинохлор. Из всех исследованных нами минералов клинохлор является наиболее устойчивым. Сумма растворенных веществ за 100 суток разложения составляла всего 54 мг/л, pH системы был равен 3,0.

Клинохлор отличается от биотита и альбита тем, что разложение его не достигло еще той стадии, когда извлеченные из минерала продукты в силу пересыщения ими растворов выпадают со временем в осадок. В случае клинохлора раствор компонентами еще не насыщен, а поэтому никакого их осаждения ни в истинном растворе, ни в коллоидном состоянии не происходит, а наоборот по мере продолжительности разложения в растворе сильно увеличивается содержание кремнезема и магния при постоянном количестве алюминия и железа (табл. 15). В связи с этим и содержание углерода во всех вытяжках остается неизменным и равным 370 мг/л, т.е. количеству, находящемуся в исходном растворе фульвокислот.

Таблица 12

Разложение альбита фульвокислотами из красноземов

Продолжительность опытов в сутках	рН вытяжки	Содержание компонентов в вытяжках, мг/л:							SiO ₂ Al ₂ O ₃	C _{орг} , мг/л
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма		
Общее содержание										
5	3,10	21,2	23,6	2,7	42,0	14,3	2,9	-	1,5	Не опр.
10	2,80	32,0	38,6	1,9	51,3	15,6	3,9	-	1,4	"
20	3,07	39,3	31,6	2,6	70,0	17,0	3,9	-	2,0	"
30	2,95	Не опр.	28,6	1,9	23,3	17,0	4,5	-	-	"
100	2,90	18,9	29,0	1,5	23,3	17,9	6,1	-	1,1	"
В истинном растворе										
1	2,90	9,6	19,6	1,8	8,8	9,7	2,7	49,2	0,81	300
5	3,10	10,0	19,0	1,5	8,8	10,5	2,5	52,3	0,89	300
10	2,78	9,4	19,1	1,4	12,0	11,0	2,7	55,6	0,82	290
20	3,07	14,4	21,6	1,4	12,0	12,5	3,9	67,6	1,13	290
30	2,95	13,2	22,1	1,4	11,0	12,0	4,5	65,8	1,0	290
100	2,90	11,0	23,6	1,5	9,3	14,6	6,1	67,0	0,80	300
В коллоидной форме										
5	Не опр.	11,2	4,6	1,2	33,2	3,8	Не опр.		4,0	
10	"	22,6	19,5	0,5	39,3	4,6	"		2,0	
20	"	24,9	17,2	1,2	58,0	4,5	"		2,4	
30	"	-	6,5	0,5	12,3	5,0	"		-	
100	"	7,9	5,4	0,0	14,0	3,3	"		3,8	
Процент выноса компонентов от исходного содержания в минерале (истинный раствор)										
Продолжительность опытов в сутках	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O				
1	0,14	0,90	18,0	6,1	0,99	4,2				
5	0,15	0,87	15,0	6,1	1,07	3,8				
10	0,14	0,88	14,0	8,5	1,12	4,2				
20	0,22	1,00	14,0	8,5	1,28	6,0				
30	0,20	1,01	14,0	7,8	1,22	7,0				
100	0,16	1,08	15,0	6,6	1,49	9,3				

Таблица 13

Процент компонентов в коллоидной форме от общего растворенного количества

Продолжительность опытов в сутках	Компоненты				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O
5	52	19	44	78	26
10	70	50	26	76	30
20	63	54	46	82	26
30	-	22	26	52	30
100	41	18	0,0	60	18

Химический состав альбита в %

SiO₂ - 66,20

CaO - 1,40

Al₂O₃ - 21,70

Na₂O - 9,79

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 5,2$$

Fe₂O₃ - 0,10

K₂O - 0,65

Формула минерального вида



Таблица 14

Сравнительные данные по действию на альбит фульвокислот горизонта А₁ подзолистых и красноцветных почв

Продолжительность опытов в сутках	Почва	Вынос из минералов компонентов, мг/л						
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма
1	Подзол	9,2	18,0	2,3	10,0	13,5	3,4	56,4
	Краснозем	9,6	19,6	1,8	8,8	9,7	2,7	49,2
5	Подзол	12,0	20,0	2,2	10,0	11,4	3,2	58,8
	Краснозем	10,0	19,0	1,5	8,8	10,5	2,5	52,3
10	Подзол	10,5	20,0	2,3	10,0	11,0	2,5	56,3
	Краснозем	9,4	19,1	1,4	12,0	11,0	2,7	55,6
30	Подзол	10,5	21,5	2,3	7,0	13,9	2,5	57,7
	Краснозем	13,2	22,1	1,4	11,0	12,0	4,5	65,8
100	Подзол	13,4	23,0	3,2	7,7	13,7	2,9	63,9
	Краснозем	11,0	23,6	1,5	9,3	14,6	6,1	67,0

Высокое содержание магния в растворе обусловлено большим его содержанием в минерале. Железо, наличие которого в клинохлоре незначительно, растворилось в весьма малом количестве. Na и K, не характерные для клинохлора и не входящие в его формулу минерального вида, извлеклись из минерала целиком — на 100%.

В первые моменты разложения и до 30 суток общий порядок выноса элементов в растворенном состоянии сохраняется таким:



После стосуточного разложения с ростом выноса кремнезема и магния этот ряд несколько меняется и приобретает следующий вид: $\text{Mg} > \text{Si} > \text{Al} > \text{Fe}$.

Молекулярные соотношения SiO_2 и Al_2O_3 в первые периоды разложения значительно меньше, чем положено для минерала, но в дальнейшем, поскольку содержание кремнезема в растворе со временем увеличивается, а величина выноса глинозема как в истинные, так и в коллоидные растворы почти постоянна или несколько уменьшается, соотношения кремнезема и алюминия резко увеличиваются. Так, например, после 100 дней выдержки опытов соотношения в коллоидном растворе SiO_2 и Al_2O_3 таковы, что на одну молекулу Al_2O_3 приходится одиннадцать молекул SiO_2 (табл. 15, 16).

Коллоидная часть извлеченных из минералов компонентов состоит главным образом из магния и кремнезема. Из всего растворенного количества кремнезема в коллоидном состоянии находится от 37 до 60%, а магния — от 53 до 58%. Вынос элементов в коллоидном состоянии идет в следующем порядке: $\text{Mg} > \text{Si} > \text{Fe} > \text{Al}$.

Следовательно, процесс разложения клинохлора по сравнению с биотитом и альбитом, имеет свои отличительные черты. Он характеризуется большим выносом кремнезема и магния и не выявляет значительной роли алюминия. Алюминий выносятся из клинохлора в незначительном количестве и содержится главным образом в истинном растворе, из которого со временем не высаживается и в коллоидной фракции не накапливается.

При разложении клинохлора в течение 100 суток водой, в водную вытяжку перешло около 3 мг/л MgO , столько же щелочей и 2,5–3 мг/л SiO_2 . Al и Fe в этой вытяжке не обнаружено.

Таким образом, процесс разложения всех трех минералов — биотита, альбита и клинохлора — сводится к тому, что в условиях кислой среды при pH от 2,9 до 3,4 идет во всех случаях вынос алюминия и некоторое относительное накопление в остаточных продуктах кремнезема. Однако извлечение из минералов Al, несмотря на близкие значения pH в одинаковые условия эксперимента, идет с неодинаковой интенсивностью: более легко из альбита и значительно труднее из клинохлора (фиг. 5). Связано это со специфическими особенностями структуры и строения каждого минерала.

Нефелин. Картина разложения нефелина резко отлична от рассмотренных выше минералов. Вследствие своей малой устойчивости к кислотному выветриванию, нефелин максимально разлагается уже в течение 30-минутного воздействия кислот, обуславливая вынос в

Таблица 15

Разложение клинохлора фульвокислотами из красноземов

Продолжи- тельность опытов в сутках	рН вы- тяжки	Содержание компонентов в вытяжках, мг/л					$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$		
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	Сумма			
Общее содержание									
1	3,10	7,4	12,0	2,2	24,0	45,6	1,0		
5	3,22	6,3	11,0	2,0	34,0	50,8	1,2		
10	3,00	11,6	8,5	1,9	34,0	56,0	2,3		
20	3,00	18,1	10,0	2,2	34,0	64,3	3,0		
30	3,00	19,8	9,0	2,0	34,0	64,3	3,7		
100	3,12	34,5	10,0	1,9	54,2	110,6	5,8		
В истинном растворе									
1	3,10	3,0	6,0	0,8	10,0	19,8	0,85		
5	3,10	3,7	7,0	1,2	14,0	25,9	0,9		
10	3,00	5,4	7,0	1,1	14,0	28,3	1,3		
20	3,00	10,5	7,0	0,8	14,0	32,3	2,5		
30	3,10	12,6	8,0	0,9	16,3	37,7	2,6		
100	3,12	21,5	8,0	0,8	24,0	54,3	4,5		
В коллоидной форме									
1	Не опр.	4,4	6,0	Не опр.	14,0	Не опр.	1,2		
5	"	2,6	4,0	"	20,0	"	3,0		
20	"	7,6	3,0	"	20,0	"	4,3		
30	"	7,2	1,0	"	18,0	"			
100	"	13,0	2,0	"	30,0	"	11,3		
Продолжи- тельность опытов в сутках	Процент выноса компонентов от исходного содержания в минерале (истинный раствор)								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO					
1	0,093	0,40	0,25	0,27					
5	0,096	0,46	0,37	0,37					
10	0,16	0,53	0,59	0,37					
20	0,32	0,46	0,25	0,37					
30	0,39	0,53	0,25	0,44					
100	0,60	0,53	0,25	0,65					

раствор наибольшего количества растворенных веществ, равного 129 мг/л. После часового воздействия фульвокислот на минерал, в виду пересыщения растворов вынесенными из минерала катионами, происходит выпадение алюминия и кремнекислоты в осадок и их содержание в вытяжках в последующие периоды времени уменьшается (фиг. 6). После пяти суток разложения наличия алюминия в истинных растворах уже не было обнаружено, очевидно, он весь перешел в коллоидную форму, что можно видеть из ниже приведенных

данных. Щелочи со временем из раствора не выпадали и их содержание удерживалось более или менее постоянным (табл. 17).

Реакция системы была равна 3,85 рН в первый момент разложения и увеличилась до 5,0 рН за сутки и до 6,0 через 20 суток.

В истинном растворе кремнезема содержится в большем количестве, чем глинозема. Молярные соотношения SiO_2 к Al_2O_3 в таком растворе в первом моменты взаимодействия реагентов точно соответствуют тем, какие имеются в исходном минерале, что указывает на процесс растворения минерала. При последующем разложении, по мере высаживания алюминия, эти соотношения увеличиваются и процесс разрушения уже не идет по типу растворения, а направлен по иному пути. Молекулярные соотношения компонентов в истинном растворе такие: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,17\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,42\text{K}_2\text{O}$.

В коллоидном растворе содержание алюминия превосходит количество кремнезема и соотношения их здесь равны: 1:1, т.е. в отличие от биотита, где на одну молекулу алюминия приходится семь молекул кремнезема, для коллоидной фракции нефелина характерно преобладание алюминия, количество которого в растворе со временем увеличивается. Содержание коллоидного кремнезема от его общего растворенного количества колебалось от 16 до 61%, а алюминия от 28 до 100%. Последнее соответствует разложению нефелина за пять суток, когда весь алюминий переходит в коллоидную форму (табл. 18). Щелочи в коллоидной фракции отсутствуют.

Таблица 16

Процент компонентов в коллоидной форме от общего растворенного количества

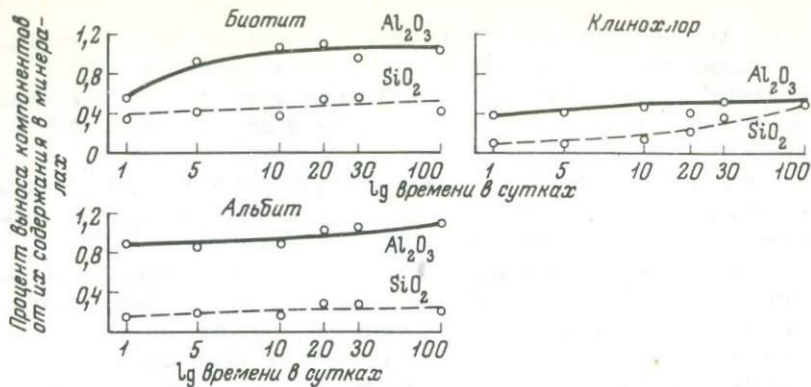
Продолжительность опытов в сутках	Компоненты		
	SiO_2	Al_2O_3	MgO
1	60	50	58
5	41	17	58
10	53	17	58
30	36	11	53
100	37	20	55

Химический состав клинохлора в %

SiO_2 - 32,00	MgO - 36,97	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 3,6$
Al_2O_3 - 15,01	Na_2O - 0,03	
Fe_2O_3 - 3,19	K_2O - 0,006	

Формула минерального вида:

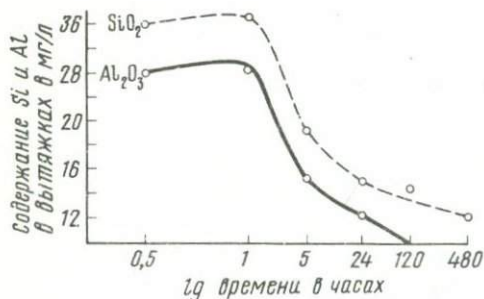




Фиг 5. Вынос Si и Al при разложении минералов фульвокислотами из красноземов

Действие на нефелин фульвокислот из одного горизонта A_1 , но из разных почв – подзолов и красноземов – различно (табл. 19). Разложение нефелина фульвокислотами из горизонта A_1 красноземов, по сравнению с действием кислот того же горизонта подзолистых почв, характеризуется более кислой реакцией растворов, большей интенсивностью общего разложения, большим выносом кремнезема и соответственно относительным накоплением глинозема. Отсюда и соотношения SiO_2 и Al_2O_3 в растворах при кратковременном действии на нефелин кислот из разных почв также неодинаковы и равны: 2,17 в случае фульвокислот из красноземов и меньше единицы или около нее при действии фульвокислот из подзолов.

Таким образом, вследствие малой сопротивляемости нефелина к действию фульвокислот и его высокой способности к разложению создается слабо кислая или даже близкая к нейтральной среда системы с pH 5–6. При таком pH алюминий менее подвижен, чем кремнезем и выпадает в осадок или переходит в коллоидное состояние. При этом остаточный материал будет постепенно обедняться осно-



Фиг. 6. Вынос Si и Al при разложении нефелина фульвокислотами из красноземов

Таблица 17

Разложение нефелина фульвокислотами из красноземов

Продолжи- тельность опытов	рН вы- тяжки	Содержание компонентов в вытяжках, мг/л					$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	С _{орг} ¹ мг/л
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма		
Общее содержание								
30 минут	3,85	42,7	38,6	37,8	10,0	129,1	1,8	Не опр.
1 час	4,28	46,0	32,6	35,3	10,1	120,0	2,3	
5 часов	4,25	31,4	30,6	35,8	8,7	98,5	2,4	"
1 сутки	5,00	28,0	33,6	36,8	7,5	105,9	1,4	"
5 суток	5,30	24,6	24,6	36,3	7,5	93,0	1,7	"
20 суток	6,00	-	20,6	35,8	7,5	-	-	-
В истинном растворе								
30 минут	3,85	35,6	27,8	32,8	9,9	106,1	2,17	200
1 час	4,28	36,3	28,6	34,2	9,9	109,0	2,15	200
5 часов	4,25	18,0	10,4	34,2	5,1	67,7	2,7	Не опр.
1 сутки	5,00	10,0	4,0	35,5	7,5	57,0	4,2	200
5 суток	5,30	9,6	Следы	36,8	7,0	53,4	-	180
20 суток	6,00	4,0	Не обн.	35,8	7,5	47,3	-	170
В коллоидной форме								
30 минут		7,1	10,8				1,12	
1 час		9,7	-				-	
5 часов		13,4	20,2				1,19	
1 сутки		18,0	29,6				0,96	
5 суток		15,0	24,6				1,0	
20 суток		-	20,6				-	

Продолжитель- ность опытов	Процент выноса компонентов от исходного содержания в минерале (истинный раствор)			
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O
30 минут	0,82	0,82	2,0	1,6
1 час	0,84	0,84	2,1	1,6
5 часов	0,41	0,30	2,1	0,8
1 сутки	0,23	0,11	2,2	1,2

ваниями и кремнеземом и обогащаться глиноземом, что в конечном итоге может привести к образованию гиббсита. Такой процесс выветривания близок к латеритному. В некоторых корках выветривания известны случаи нахождения гиббсита в нефелиновых породах.

Каолинит. $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_8$ или $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. На основании природных и экспериментальных данных известно, что

Таблица 18

Процент компонентов в коллоидной форме от общего растворенного количества

Продолжительность опытов	Компоненты	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃
30 минут	16	28
1 час	21	-
5 часов	42	54
1 сутки	64	88
5 суток	61	100
20 суток	-	100

Химический состав нефелина в %

SiO₂ - 43,07

Al₂O₃ - 33,74

Na₂O - 16,1

K₂O - 6,0

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2,17$$

Формула минерального вида:



Таблица 19.

Сравнительные данные по действию на нефелин фульвокислот горизонта А₁ подзолистых и красноземных почв

Продолжительность опытов	рН вытяжки	Почва	Вынос из минералов компонентов, мг/л				
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма
10 минут	4,05	Подзол	18,0	27,5	26,0	5,3	76,8
30 минут	4,50	Подзол	12,0	25,0	27,6	6,5	71,1
	3,85	Краснозем	35,6	27,9	32,8	9,9	106,1
1 час	4,78	Подзол	9,0	22,0	28,4	7,4	66,8
	4,28	Краснозем	36,3	28,6	34,2	9,9	109,0
1 сутки	5,02	Подзол	7,5	1,5			
	5,00	Краснозем	10,0	4,0	35,5	7,5	57,0

каолинит, вследствие своей оптимально совершенной структуры достаточно устойчив по отношению к воде, воздуху, СО₂ и нагреванию. Однако в естественных условиях, под влиянием различных биохимических процессов, он все же способен подвергаться слабому разрушению.

Рассматривая степень совершенства структуры каолинита в зависимости от структуры исходных минералов, по которым он обра-

зается, Е.Г. Куковский (1969) различает каолинит с более совершенной структурой, кристаллизующийся по каркасным минералам и каолинит с мало- или несовершенной структурой, кристаллизующийся по другим минералам. Обусловлено это совершенство "наследием" в исходных структурах "кристаллизационных молекул" воды, расположенных в тетраэдрах. Чем больше таких молекул, тем большая степень несовершенства структуры, а отсюда и тем большая возможность разрушения каолинита.

Процесс образования свободного глинозема не может, как считает Е.Г. Куковский, быть конечным продуктом разложения самого каолинита, так как он происходит в особых условиях, отличных от условий каолинизации. По мнению автора образованию гиббсита по каолиниту с несовершенной структурой способствуют органические ионогенные молекулы, которые поддерживают имеющееся деструктурное состояние каолинита и обуславливают постепенное отделение кремнекислородных сеток от алюминий-гидроксильных.

Интересные данные по этому вопросу изложены в работе Н.П. Мовчан (1971), Автор исследовал профили латеритной коры выветривания на различных породах ряда бокситовых месторождений на Украине, концентрируя особое внимание на переходной гиббсит-каолинитовой зоне и установил отсутствие минералов свободного глинозема в каолинитовых корах, развитых по породам кислого состава и наоборот, наличие этих минералов в верхнем горизонте коры выветривания основных пород. Наличие в этих местах большого количества псевдоморфоз гиббсита по каолиниту, связано, по мнению автора, с разложением самого каолинита. На основных породах формируются полные профили латеритной коры от материнских пород до бокситов, тогда как на кислых породах процесс идет до каолинитовой стадии.

Следовательно, Н.П. Мовчан выяснил, что одни каолиниты подвергаются процессам бокситизации с образованием минералов свободного глинозема, а на других каолинитах этот процесс не идет. Связано это со степенью упорядоченности кристаллической структуры каолинитов при одинаковом химическом составе.

Каолиниты, развитые по кислым породам, имеют совершенную структуру и обладают более высокой степенью кристалличности. В процессе выветривания они почти сохраняются в первоначальном виде или меняются очень мало. Каолиниты же, формирующиеся по основным породам, характеризуются более низкой степенью кристалличности и обладают неупорядоченной структурой. Такие каолиниты, подвергаясь в дальнейшем процессам латеритизации, могут служить источником глинозема и именно к ним приурочены бокситы.

Каолинит, использованный нами для изучения возможности его разложения под влиянием фульвокислот, а так же воды, был взят из каолинитовой коры выветривания в действующем карьере Балки Скибяной, около ст. Просяная (УССР). Химический состав такого каолинита (в %) следующий: SiO_2 - 47,4; Fe_2O_3 - 0,23; Al_2O_3 - 38,21; K_2O - 0,59; H_2O^+ - 13,20. По формуле минерального ви-

да чистый каолинит должен содержать : SiO_2 - 46,5%; Al_2O_3 - 39,5 и H_2O - 14. При сравнении данных видно, что взятый нами для экспериментов каолинит достаточно чистый и содержит мало посторонних примесей. Ca, Mg и Na присутствуют в минерале в количестве всего 0,01%, а K связан с серицитом, мелкие чешуйки которого редко разбросаны в массе каолинита.

Экспериментальные данные показывают, что под влиянием фульвокислот из красноземов разложение каолинита даже за 100 суток взаимодействия реагентов, протекает очень слабо и по сравнению с другими минералами он значительно устойчивее против кислотного выветривания. Коллоидная фракция в каолините нами не обнаружена.

О ничтожности разложения каолинита можно судить по выносу SiO_2 и Al_2O_3 (табл. 20). Количество растворенного кремнезема колеблется от 3,1 до 5,8 мг/л, а алюминия - от сотых долей в первые сутки до 5-6 мг/л через 100 суток. Общая сумма максимального выноса этих компонентов составляет в среднем 12 мг/л.

В первые периоды разложения в условиях кислой среды - pH 2,9-3,0 - вынос SiO_2 опережает вынос Al_2O_3 , т.е. как бы идет относительное накопление алюминия в остаточном материале. Но по мере продолжительности взаимодействия минерала с кислотой, начиная с 20 суток и далее, вынос алюминия догоняет, а к 100 суткам даже несколько опережает вынос кремнезема с соотношением в вытяжках SiO_2 к Al_2O_3 меньше каолинитового. Na, Mg и Ca выносились из каолинита под влиянием кислот нацело, а K, как всегда более трудно растворим, и вынос его составлял только от 7 до 10% от исходного.

Однако, как ни мало действие органической кислоты на каолинит, все же оно больше действия воды, под влиянием которой идет слабый вынос (1,3-1,8 мг/л) SiO_2 и не растворяется Al (табл. 20).

Изложенная картина выветривания присуща каолиниту, как наиболее чистому минералу с совершенной структурой. Такой каолинит в природе редко встречается. Обычно, слагая толщи каолиновой породы, каолинит содержит различные примеси в виде Ca, Na, K, Fe и даже свободного глинозема. Естественно, что интенсивность разложения такой каолиновой породы под влиянием органических кислот может быть значительно выше. Так, по экспериментальным данным Н.В. Сапрыкиной (1963) при действии фульвокислотами, выделенными из торфа, на каолин типа флинтклея, из него было извлечено в течение 40 дней от 28 до 33 мг/л Al_2O_3 и от 134 до 154 мг/л SiO_2 , т.е. с преимущественным выносом кремнезема и относительным накоплением алюминия в осадке.

Интересные данные относительно разложения каолинита водой приводит Ж. Педро (G. Pedro, G. Berrier, 1966, 1971). Каолинит с небольшой примесью кварца и монтмориллонита, весом в 50 г был помещен в виде мелких кусочков в аппарат Сокслета и под-

Таблица 20

Разложение каолинита

Продолжительность опытов в сутках	рН вытяжки	Содержание компонентов в вытяжках, мг/л		
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Сумма
При разложении фульвокислотами				
1	3,00	3,50	0,05	3,55
5	2,90	3,11	0,15	3,26
10	2,86	3,56	0,45	4,01
20	2,88	4,45	5,00	9,45
30	2,97	5,88	6,85	12,73
100	3,03	5,82	5,40	11,22
При разложении водой (рН воды - 6,36)				
5	6,40	1,30	Следы	
30	6,39	1,87	"	
100	7,20	2,37	"	

вергнут выщелачиванию водой в течение одного года при температуре 65°С.

В результате такого выщелачивания происходил вынос SiO₂ и относительное накопление Al₂O₃ в остаточном материале. Анализ химического состава каолинита после годичного его выщелачивания показал по сравнению с исходным материалом меньшее количество SiO₂, равное 50,3% (в исходном 55,8%) и в связи с этим относительно большее количество Al₂O₃, равное 48,8% (в исходном 43,0%). Таким образом, алюминий, находящийся в шестерной координации, практически не выносился под действием воды из каолинита и процесс выветривания представлял собой простую десилификацию первичного минерала. Рентгеноструктурный анализ оставшейся твердой фазы обнаружил линии γ -бёмита. Следовательно, эксперименты Ж.Педро показали, что каолинит, подверженный длительному выщелачиванию водой, может постепенно разлагаться с потерей кремнезема и накоплением алюминия в виде γ -бёмита, γ -AlO·OH.

В работе Корренса (Correns, 1961) также приводятся результаты экспериментов по разложению каолинита и монтмориллонита в воде при рН 7,0 за различные промежутки времени - от 7 до 70 дней. Опыты проводились в ультрафильтрационном аппарате с фильтрами 100 мл в неделю. Глинистые минералы не растрескались и имели размер минеральных частиц, равный < 1 μ .

Результаты исследований показали, что вынос кремнезема из каолинита, спустя 60 дней, был в 20 раз, а из монтмориллонита - в 75 раз больше выноса алюминия. Следовательно, в остаточ-

ном материале по мере удаления Si, Al должен оставаться и накапливаться.

Изучением возможности разложения каолинита под влиянием некоторых почвенных органических кислот, а также серной кислоты и воды занималась в свое время группа И.И. Гинзбурга (Гинзбург и др., 1968). Эти исследования показали, что в течение суточного разложения под влиянием 0,05 и 0,005 н. растворов серной, винной, аспарагиновой и янтарной кислот вынос из каолинита кремнезема составлял всего от 9 до 5 мг/л, а алюминия — от 3 до 0,2 мг/л, а общий вынос компонентов был равен всего 6–10 мг/л. Вода извлекла SiO_2 в количестве 7 мг/л и не затронула Al.

Вернемся к рассмотренной выше работе Н.П. Мовчан. Автором, кроме изучения латеритных кор выветривания в полевых условиях, были проведены интересные экспериментальные исследования по моделированию процессов латеритизации. Для выяснения способности каолинитов различной степени совершенства к разложению автор использовал электродиализ с ультразвуковыми колебаниями и диализ с дальнейшим контролем жидкой фазы и остаточных продуктов новейшими современными методами.

В результате ультразвукового электродиализа удалось установить, что количество окислов, перешедших в раствор из каолинита с несовершенной структурой, развитого по лабрадориту, было в три раза больше, чем в случае разложения совершенного глуховецкого каолинита. Причем здесь среди растворенных окислов 80% составляет кремнезем, а 15–20% — глинозем.

Диализ различных каолинитов проводился в течение 19 суток в проточных диализаторах на фоне O_2 и H_2SO_4 с Т:Ж = 1:100 и скоростью фильтрации 250 мл/сут и на фоне лимонной кислоты с рН 3,6, тем же Т:Ж и скоростью фильтрации 200 мл/сут.

Результаты анализов с серной кислотой показали четкую зависимость между степенью кристалличности и количеством переходящего в раствор SiO_2 , превышающего вынос глинозема. При разложении каолинита лимонной кислотой вынос SiO_2 из несовершенного каолинита по лабрадориту был в 40 раз больше, чем при разложении совершенного каолинита по гранитам.

Следовательно, экспериментами Н.П. Мовчан установлена большая степень разложения каолинитов с несовершенной структурой, приуроченность к ним бокситов, преимущественная миграция кремнезема и накопление глинозема в остаточных продуктах.

Таким образом, все экспериментальные исследования, посвященные изучению условий разложения каолинита, фиксируют большую устойчивость этого минерала к агрессивным действиям агентов выветривания и вскрывают тот факт, что если биологический фактор все же в какой-то мере способствует выносу Al из каолинита, то под влиянием дистиллированной воды этот вынос почти не происходит или идет в весьма малых дозах по сравнению с кремнеземом, в результате чего могут развиваться процессы десилификации минерала и его постепенное обогащение алюминием. Последнее обстоя-

тельство следует принимать во внимание при объяснении образования латеритных бокситов, формирующихся по каолинитам с несовершенной структурой.

Некоторое обобщение результатов

Суммируя полученный нами экспериментальный материал можно наметить основные характерные особенности разложения для каждого минерала. Эти особенности выражаются в следующем.

Из альбита наименее интенсивно выносятся элементы, составляющие основной минеральный каркас — кремний, алюминий, натрий и значительно больше — элементы не характерные для этого минерала — железо, кальций, калий ($K > Na$).

Разложение альбита сопровождается высоким накоплением коллоидной фракции, составляющей 50–60% от общего выноса всех веществ. Для коллоидной части характерно относительное накопление алюминия, на одну молекулу которого приходится от 2 до 4 молекул кремнезема.

Из биотита труднее извлекаются алюминий, кремний и особенно титан. Расположенный в межслоевых пространствах калий легко выносится, но в меньшей степени, чем его изоморфно замещающий и не характерный для биотита натрий ($Na > K$).

Для биотита характерна наименее выраженная коллоидная фракция продуктов разложения колеблющаяся от 16 до 40% от общего выноса всех элементов и преобладание в этой фракции кремнезема над алюминием из расчета на одну молекулу Al_2O_3 семь молекул SiO_2 .

Для клинохлора характерно высокое накопление коллоидной фракции — 50–56% от всего извлеченного из него количества веществ. Эта фракция обогащена главным образом магнием и кремнеземом, роль алюминия является здесь подчиненной. Алюминия из клинохлора выносится мало, всего 10–12 мг/л; находится он преимущественно в растворенном состоянии и в коллоидной фракции содержится в ничтожном количестве, так как на одну его молекулу после стосуточного разложения клинохлора, приходится до одиннадцати молекул SiO_2 . Поскольку при разложении клинохлора алюминий, как и все другие элементы, очень устойчив в растворе, выпадения осадка из истинного и коллоидного растворов не наблюдается.

Для нефелина в отличие от вышеописанных минералов характерно большее накопление в коллоидной фракции глинозема с его отношением к кремнезему равным 1:1.

Таким образом, из наших экспериментов вытекает, что при разложении минералов каркасной структуры — альбита и особенно нефелина, идет накопление в коллоидной фракции алюминия, тогда как при разложении минералов слоистой структуры — биотита и клинохлора, коллоидная фракция в большей степени обогащена кремнеземом.

Каолинит отличается большой стойкостью и трудно разлагается органическими кислотами. Его разложение сопровождается главным образом выносом кремнезема и относительным накоплением глинозема. Выноса веществ в коллоидном состоянии в наших экспериментах не наблюдалось.

Суммируя экспериментальный материал этой главы, а также основываясь на данных прежних исследований, можно констатировать с уверенностью тот факт, что общая устойчивость минералов простого или сложного состава против кислотного выветривания минеральной или органической природы, из подзолистой или красноземной почвы сохраняется в виде одного и того же ряда. Так, например, при разложении минералов фульвокислотами из красноземов максимальный вынос из них компонентов в растворенном состоянии имеет следующие величины в мг/л: для нефелина — 112; для биотита — 107; для альбита — 73; для клинохлора — 55 и для каолинита — 12,7. Таким образом, по степени своего разрушения исследованные нами минералы могут быть расположены в такой последовательности: нефелин > лабрадор ≧ биотит > альбит > мусковит > клинохлор > каолинит.

Такая последовательность имеет определенную термодинамическую основу. Как известно, прочность минералов и их противодействие выветриванию определяются энергией решеток и свободной энергией образования минералов и входящих в них окислов. Считается, что чем меньше численная величина свободной энергии, потраченная на образование того или иного минерала, тем с большей легкостью он разрушается. Рядом авторов (Таусон, 1949; Гинзбург, 1961; Ермолаев, 1966) для некоторых минералов зоны гипергенеза такие энергии были рассчитаны (табл. 21).

Таблица 21

Энергия решеток и свободные энергии минералов

Энергия решеток				Свободные энергии	
По Таусону (1949)		По Гинзбургу (1961)		По Ермолаеву (1966)	
Минерал	ккал/моль	Минерал	ккал/моль	Минерал	ккал/моль
Оливин	5100	Нефелин	5096	Нефелин	- 463
Анортит	11550	Пеннин	21735	Альбит	- 850
Ортоклаз	12350	Каолинит	24124	Ортоклаз	- 857
Альбит	12400			Анортит	- 935
Биотит	14100			Каолинит	- 877
Мусковит	14750			Мусковит	- 1292
				Пеннин	- 1763
				Хлорит	- 1819
				(онежский)	

Согласно приведенным данным и исходя из того положения, что "различия в энергии образования минералов контролируют порядок их кристаллизации, а также стабильность и термодинамическую восприимчивость к выветриванию" (Келлер, 1963, стр. 95), такие минералы, как мусковит, каолинит и хлорит, обладающие в определенном ряду наибольшей энергией, являются и самыми устойчивыми.

Сравнивая полученный нами ряд устойчивости минералов со значениями их энергий, рассчитанными разными авторами, можно видеть, что нефелин — минерал с наименьшей энергией образования, а следовательно, и менее устойчивый должен быть более предрасположен к выветриванию, чем скажем, такой минерал, как альбит, а последний должен скорее кристаллизоваться и быстрее разрушаться, чем тот же мусковит и т.д.

В конечном итоге рассмотренный нами экспериментальный материал позволяет заключить, что в зависимости от того с какими минералами мы встречаемся в природе процесс выветривания будет протекать по разному. В одних случаях будут созданы условия, более благоприятные для миграции алюминия и железа в растворы, как например при разложении биотита, альбита и клинохлора, в других — наоборот, процесс разложения будет способствовать накоплению глинозема *in situ*, как например, в случае разрушения нефелина. Определяются оба эти процесса энергетическими свойствами силикатных минералов, различиями в строении кристаллических решеток, а также плотностью упаковки отдельных слоев. Процессы эти очень сложные и оценить их в наших экспериментах для каждого отдельного случая не представляется пока возможным.

Глава 4

РОЛЬ ТЕМПЕРАТУРНОГО ФАКТОРА ПРИ ВЫВЕТРИВАНИИ МИНЕРАЛОВ

Выветривание горных пород и минералов осуществляется в природе в различных температурных условиях. Рассматривая геохимию процессов выветривания, в числе главных его факторов А.Е. Ферсман (1934) на первое место поставил температуру в интервале от -70 до $+85^{\circ}\text{C}$ с амплитудой возможных колебаний в 160°C . При этом огромное значение он придавал суточным и годовым колебаниям температуры, которые обуславливают непостоянный ход геохимических процессов. Однако остается не ясным, меняется ли с изменением температуры сущность процесса разложения минералов, или только его скорость и какова количественная оценка этого явления.

Изменение температуры в указанном выше интервале отражается прежде всего на соотношении физического и химико-биологического разрушения горных пород. Особенно сильно влияние температуры сказывается на биологических и биохимических процессах. Она является одним из важных факторов, который определяет различие типов, масштабов и скорость процессов жизни и смерти (Ферсман, 1934) и тем самым определяет количество, состав и свойства формирующихся в почве органических соединений.

Для областей тропического и субтропического климатов характерны высокие среднегодовые температуры воздуха ($30-35^{\circ}\text{C}$) с колебаниями от $+25$ до $+40^{\circ}$ (Бразилия) и до $+38,5$ $+42,5^{\circ}\text{C}$ (некоторые районы Индии). Температура почв на глубине 4 м под древесной растительностью остается практически постоянной в течение года, тогда как поверхностные ее слои более подвержены сезонным и суточным колебаниям, но не опускается ниже $26-20^{\circ}\text{C}$. (Фридланд, 1964).

На открытых пространствах температура почвы может доходить на островах Индонезии до $+80^{\circ}\text{C}$ (Mohr, 1944), в районе латеритных месторождений Конакри в Гвинейской республике до $+70^{\circ}\text{C}$ (Гладковский, Ушатинский, 1964). Температура большей части грунтовых вод в пределах этих латеритных и бокситовых месторождений колеблется от $+30$ до $+37,5^{\circ}\text{C}$ (Фагелер, 1935; Шокальская, 1948). Воды открытых водотоков могут иметь более высокие температуры $31-34^{\circ}$, достигая иногда $40-50^{\circ}\text{C}$ (Михайлов, 1971).

Работы советских и зарубежных ученых в арктических и высокогорных областях с низкими температурами (Северин, 1909; Казан-

ский, 1932; Крисс, 1947; Парфенова, 1950; Громов, 1957; Ройзин, 1960; Сушкина, 1960; Webloy, Henderson, Taylor, 1963 и др.) доказали наличие разнообразной и многочисленной флоры на поверхности изверженных и выветрелых пород и в мелкоземле арктических и высокогорных почв. Причем многие из исследователей указывают на самое активное участие синезеленых и зеленых водорослей, грибов, актиномицетов и других микроорганизмов в разрушении первичного минерального субстрата.

Из изложенного выше следует, что биохимическое разрушение пород и минералов может происходить в достаточно широком интервале температур (от 0 до +50⁰С).

Направление химических рекаций и их интенсивность определяются в химической термодинамике величиной и знаком изобарно-изотермического потенциала $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, где температура способствует процессу разрушения минералов и оказывает влияние главным образом на константу скорости их разрушения. Скорость химических реакций, согласно учению химической кинетики, определяется числом актов химического взаимодействия, совершающихся в единицу времени и на единице поверхности для гетерогенных реакций или в единице объема — для гомогенных и количественно равна $V = \pm \frac{dc}{dt} = K \cdot C^n$, K — константа скорости, реакции, C — концентрация, n — порядок реакции, $\frac{dc}{dt}$ — изменение концентрации в единицу времени. K — численно равна скорости реакции при концентрации исходных веществ, равных единице.

Скорость химических реакций при неизменных внешних условиях не остается постоянной величиной, а изменяется во времени (Киреев, 1969). Она зависит от очень многих факторов: а) температуры; б) концентрации реагирующих веществ; в) природы реагирующих веществ; г) свойств и природы растворителя; д) наличия катализатора; е) присутствия примесей и от многих других причин.

Вследствие этого расчетный путь оценки влияния температуры на скорость химического процесса становится затруднительным. Поэтому чаще всего на практике ее изучают опытным путем. В условиях постоянства концентраций и давлений влияние температуры на скорость реакции осуществляется через константу скорости. Взаимосвязь температуры и константы скорости выражается уравнением

Аррениуса $\ln K = -\frac{E}{RT} + \text{const}$ (логарифмический вид уравнения), где K — константа скорости, R — газовая постоянная, T — температура в ⁰К, E — энергия активации, равная разности потенциальной энергии активного комплекса и потенциальной энергии исходных веществ при абсолютном нуле, когда их кинетическая энергия равна нулю.

Возможность химического взаимодействия молекул осуществляется при их взаимном столкновении и сближении до тех расстояний, при которых электроны и атомы одной из них попадают в сфе-

ру действия электрических полей другой молекулы. Только при таких условиях становятся возможными те переходы электронов и перегруппировки атомов в результате которых образуются новые молекулы (Киреев, 1969). Далеко не каждое столкновение частиц приводит к такому взаимодействию, иначе реакции протекали бы мгновенно. Только очень малая доля активных частиц, обладающих высокой кинетической энергией, способна при столкновении преодолеть потенциальный барьер молекулы (энергию активации) и войти в сферу действия электрических полей ее атомов и тем самым приобрести возможность к химическому взаимодействию.

Известно, что тепловое движение частиц и распределение их по скоростям на кривой Максвелла определяются величиной температуры. С ее ростом увеличивается доля частиц с высокой кинетической энергией и скоростью, а, следовательно, возрастает вероятность и скорость химического взаимодействия.

Большую роль в кинетике многих реакций играют такие малоустойчивые образования как возбужденные молекулы, ионы, свободные радикалы, атомы с ненасыщенной валентностью (Киреев, 1969). Они также увеличивают скорость химических реакций. В случае слабо диссоциирующих веществ (вода, слабые органические и минеральные кислоты, слабые основания) рост температуры заметно способствует распаду молекул на ионы и увеличению концентрации активных ионов в растворе, вследствие существования обратно пропорциональной зависимости между константой диссоциации и температурой:

$$\ln K_{\text{дис.}} = -\frac{\Delta G_{\text{дис}}^{\circ}}{RT}$$
 Влияние температуры проявляется тем сильнее, чем слабее электролит. Например, концентрация активных ионов водорода в воде изменяется в 10 раз при изменении температуры на 100 °С, хотя вода по-прежнему остается нейтральной (при $0^{\circ}\text{K}_w = 6,16 \cdot 10^{-15}$ и $\text{pH} = 7,11$; при $100^{\circ}\text{K}_w = 5,82 \cdot 10^{-13}$ и $\text{pH} = 6,12$).

Химическое разрушение пород в процессе выветривания осуществляется при непосредственном и постоянном участии воды. Последняя является весьма необычной жидкостью, которая обладает в отличие от других жидкостей рядом своеобразных и аномальных свойств. У воды очень высокая диэлектрическая проницаемость, теплоемкость, высокие температуры плавления и кипения по сравнению с гидридами элементов группы кислорода, для нее характерно своеобразное изменение некоторых физических свойств в зависимости от температуры и давления. С ростом температуры до 35 °С происходит наиболее интенсивное уменьшение электронной поляризуемости воды (последняя отражает степень деформируемости электронных оболочек молекул под действием внешнего поля), минимум которой отмечается при 55–60 °С. В этом же интервале температур наблюдается изменение и некоторых других свойств (минимум адиабатического сжатия, минимум изменения диэлектрической проницаемости в зависимости от давления и т.д., Блох, 1969).

Характерной особенностью воды является наличие водородных связей между молекулами воды в жидком и твердом состоянии. В составе водяного пара при температуре кипения воды (100°C) преобладают в основном мономерные молекулы, лишенные водородных связей. Тем не менее в нем содержится до 3,5% димерных молекул (H_2O), обладающих наибольшей устойчивостью (Некрасов, 1969, т. 1).

Образование водородных связей в соответствии с донорно-акцепторным механизмом взаимодействия происходит благодаря присутствию двух неподеленных электронных пар у атома кислорода (донор) и некоторого избытка положительного заряда у двух атомов водорода (акцептор). Энергетически образование водородной связи в воде очень выгодно. Обычно энергия водородной связи оценивается величиной в 4,5–5,0 ккал/моль.

В соответствии с молекулярно-кинетической теорией строения воды и водных растворов, разработанной О.Я.Самойловым (1957), вода, являясь однородной средой, рассматривается как нарушенный тепловым движением льдоподобный каркас, в пустоты которого попадают отдельные молекулы воды, лишенные водородных связей. Тепловое движение частиц в воде происходит в основном в виде малых колебаний и вращательных качаний около временных положений равновесия и в виде отдельных скачкообразных перемещений частиц (активированные скачки), которые соответствуют явлениям самодиффузии, и называется трансляционным движением.

С повышением температуры происходит частичное разрушение или, по крайней мере, искажение водородных связей между молекулами воды, что приводит к нарушению геометрии льдоподобного каркаса. Кроме того, с ростом температуры увеличивается интенсивность трансляционного движения молекул воды в воде.

Отличительным свойством воды является ее большая способность растворять ионные кристаллы, что связано с ее высокой диэлектрической проницаемостью (для нормальных условий она равна 81).

В воде силы стяжения ионов ослабляются в 81 раз по сравнению с притяжением ионов в воздушной среде, что вытекает из основного закона электростатики $f = \frac{e_1 \cdot e_2}{\epsilon \cdot d^2}$, где сила электростати-

ческого взаимодействия (f) пропорциональна произведению зарядов ($e_1 \cdot e_2$) и обратно пропорциональна квадрату расстояния между ними (d) и диэлектрической постоянной среды (ϵ).

Воздействие диполей воды на молекулы веществ с полярным характером связей также может привести к ослаблению и частичному разрыву последних, а следовательно, к переходу в раствор гидратированных ионов этого вещества.

Что касается растворения более сложных гетерогенных веществ, в структуре которых присутствуют разные ковалентные и мало полярные связи, то такие вещества обычно трудно растворяются в во-

де или совсем не растворяются. К такому типу веществ принадлежит большинство алюмосиликатных минералов. Однако в структуре этих природных соединений связи между разными элементами далеко не равноценны: одни из них имеют более полярный характер, другие — более ионогенный (например, калий в слюдах), чем основные и наиболее ковалентные кремнекислородные связи.

Все это открывает возможность преимущественного разрыва одних связей по сравнению с другими и как следствие — выход в раствор отдельных ионов или групп атомов при воздействии на них более активных частиц, чем обычные молекулы (диполи) воды. К числу таких активных частиц можно отнести гидратированные ионы водорода, свободные радикалы, или в отдельных случаях свободные молекулы воды с очень высокой кинетической энергией, в которых нарушены межмолекулярные водородные связи. В результате трансляционного движения последних, по мнению Д.С. Соколова (1957, 1962), осуществляется взаимодействие их с породой и происходит процесс выщелачивания карбонатных пород при образовании карста.

В литературе нередко можно встретить ссылки на известное в химии правило Вант-Гоффа, согласно которому скорость химических реакций при повышении температуры на 10°C увеличивается в 2–4 раза (Страхов, 1962; Пономарева, 1964 и др.). Это не совсем так. Дело в том, что такая закономерность наблюдается для некоторых гомогенных реакций, протекающих в газовой среде. Именно при изучении газовых реакций и было установлено правило Вант-Гоффа.

Исследования в области кинетики гетерогенных химических реакций показали, что температурный коэффициент константы скорости, а о нем и идет речь в правиле Вант-Гоффа, при повышении

температуры на 10°C , как правило равен $\gamma = \frac{K_{T+10}}{K_T} = 1,1 - 1,3$ вмес-

то 2–4 для газообразных реакций.

Еще более неприменимо правило Вант-Гоффа к биохимическим процессам, где многие реакции идут с участием разных ферментов, выступающих в роли биологических катализаторов. Это прекрасно показано в книге М.М. Кононовой (1963).

Рассмотренные выше особенности структуры и свойств воды, которые меняются в зависимости от температуры и других внешних условий дают возможность лучше понять механизм взаимодействия ее с минералами.

Целью нашей работы было выяснение роли температурного фактора при разрушении минералов водой и природными органическими кислотами и количественная оценка его влияния на скорость разрушения алюмосиликатов, а также на сущность процесса разложения для понимания особенностей поведения Al и кремния при выветривании.

МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования были использованы два минерала — биотит и нефелин, с которыми проводились опыты в наших предыдущих исследованиях. Биотит — как представитель слоистого, а нефелин — каркасного типа структур. В экспериментах нас интересовало, меняется ли поведение алюминия, кремния и других элементов в зависимости от температуры раствора и от их положения в решетке и как влияет она на выход этих элементов в раствор.

Биотит взят из пегматитовой жилы 9 месторождения "Черная Салма" Северной Карелии, нефелин — из Вишневогорского месторождения Урала. Оба минерала были однородны, посторонних примесей не содержали и были подвергнуты предварительному термическому, рентгеноструктурному и спектроскопическому изучению. Определен их химический состав и рассчитаны кристаллохимические формулы.

Во избежание нарушения структуры минерала методом растирания, о чем подробно описано в предыдущей нашей работе (Матвеева, Рождественская, 1972), нефелин был измельчен осторожным надавливанием пестика в яшмовой ступке, а биотит расщеплен на тончайшие пластинки и настрижен ножницами.

Опыты по разложению биотита и нефелина проводились при атмосферном давлении в интервале температур от $+5^{\circ}$ до $+70^{\circ}$ С. Агентами разложения были фульво- и гуминовые кислоты подзолистых и красноземных почв, а также растворы серной и щавелевой кислот и бидистиллированная вода. Щавелевая кислота присутствует в почвах и почвенных растворах в наибольших количествах по сравнению с остальными низкомолекулярными органическими кислотами (Каурчичев, Иванова, Ноздрунова, 1963).

Гумусовые кислоты подзолистых почв Северной Карелии выделялись из горизонта B_h , являющегося естественным концентратом наиболее подвижных форм фульво- и гуминовых кислот и, в частности, ульминской фракции последних. Фульво- и гуминовые кислоты красноземов Западной Грузии извлекались из горизонта A_1 краснозема, развитого на коре выветривания основных эффузивов в районе верхней территории Батумского Ботанического сада, под пологом густого колхидского леса, где растительность представлена буком, грабом, каштанами и мощным подлеском из рододендрона и лавровишни. Выделение гумусовых кислот из красноземных и подзолистых почв проводились по методу В.В. Пономаревой (1947), а ульминовая фракция гуминовых кислот горизонта B_h подзола выделялась по методу В.В. Вильямса (1965). Подробно об этом написано в наших других более ранних работах. В результате очистки исходных препаратов от минеральных примесей зольность фульвокислот и гуминовой кислоты краснозема составляла 0,3–0,8%, а зольность ульминовой — 4,1%. Элементный состав и зольность гумусовых кислот приведены в табл. 22 в расчете на беззольное сухое вещество.

Таблица 22

Элементный состав гумусовых кислот

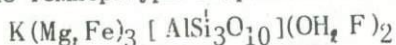
Кислоты	Содержание в %				Зола в %
	C	H	N	O	
Фульвокислоты краснозема A ₁	40,48	4,40	5,31	49,81	0,28
Фульвокислоты подзола Bh	45,84	4,26	2,46	47,44	0,80
Ульминовая кис- лота подзола Bh	48,17	4,69	4,13	43,01	4,10
Гуминовые кисло- ты краснозема A ₁	50,82	4,97	6,33	37,88	0,7

Концентрация всех использованных кислот – 0,005 н. – устанавливалась методом потенциометрического титрования до pH 8,0–8,4¹.

Опыты с заданными температурами – 5, 10, 20, 40, 60, 70°C проводились в термостатах Гепплера с Т:Ж = 1:100 с непрерывным перемешиванием раствора с помощью магнитных мешалок. По окончании опыта раствор отфильтровывался от осадка через мембранные ультрафильтры № 3 с размером пор 0,7 μ. После выравнивания температуры раствора до комнатной измерялся его pH и в этот же день производилось определение кремнекислоты и катионов, которые определялись после сжигания органического вещества. Fe, Al, Ti и Si определялись колориметрическими методами, а в случае больших содержаний Si и Al проводился контроль весовым методом. Щелочи анализировались методом пламенной фотометрии, Ca и Mg объемным трилометрическим титрованием. Содержание органического углерода в растворах устанавливалось по методу Д.С. Орлова и Н.М. Гриндель (1967, 1,2).

Результаты исследований

Влияние температуры на разложение биотита



Химический состав исходного биотита приведен в табл. 23. По данным анализа методом И.Д. Борнеман–Старынкевич (1964) была рассчитана кристаллохимическая формула биотита, которая показывает, что примерно одна треть имеющегося алюминия занимает в структуре биотита октаэдрические позиции, изоморфно замещая часть Fe и Mg, а две трети тетраэдрические, замещая кремний. Отношение SiO₂:Al₂O₃ в данном минерале равно 2,92.

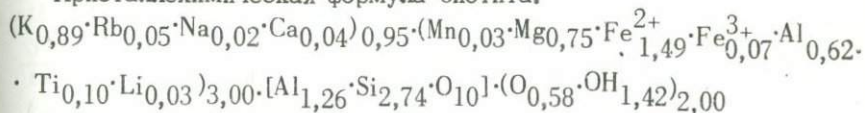
Растворы после фильтрования были абсолютно прозрачными и содержали перешедшие в него компоненты биотита в истинно-раствор-

¹ См. главу 5.

римом состоянии. Результаты анализа растворов, выраженные в виде окислов, в мг/л приведены в табл. 24-30.

В экспериментальной работе, проводившейся при разных температурах, строго соблюдались одинаковые условия опыта, применялась одна и та же посуда и одинаковые методы анализа. Это позволяло нам предположить, что все своеобразие разложения биотита, зависящее от его природы и способа подготовки минерала, должно проявляться даже при низких температурах. Поэтому дальнейшее изменение в разложении биотита с ростом температуры можно считать связанным с влиянием температурного фактора на свойства химического реагента и энергию действующих частиц.

Кристаллохимическая формула биотита:



Избыток $H_2O_{0,046} \approx 0,18\%$.

Изменение общего разложения с температурой. Общее разложение биотита, выраженное в виде процента разложения минерала или в виде количества вынесенных в раствор компонентов в мг/л, заметно увеличивается с ростом температуры, но по-разному для каждого реагента. При разложении биотита серной кислотой, водой и фульвокислотами из горизонта Вh подзола сумма растворенных компонентов увеличивается с ростом температуры от 5 до 70°C в 2,5 раза, при разложении фульво- и гуминовыми кислотами краснозема в 4 и 4,6 раза соответственно, а при разложении ульминовой (горизонт Вh подзола) и шавелевой кислот - в 3 и 3,44 раза. Среда разложения кислая с $pH < 4,0$.

Таблица 23

Химический состав исходного биотита

Окислы	Содержание в %	Окислы	Содержание в %
SiO_2	35,27	Na_2O	0,15
Al_2O_3	20,57	K_2O	8,99
FeO	21,64	Rb_2O	0,092
Fe_2O_3	1,18	Cs_2O	0,005
TiO_2	1,75	Li_2O	0,098
CaO	0,42	H_2O^+	2,92
MgO	6,51	H_2O^-	Не обн.
MnO	0,44	Сумма	100,04

Таблица 24

Разложение биотита водой

Компоненты в растворе	Концентрация в растворе и процент выхода от исходного содержания в минерале					
	5°C	10°C	20°C	40°C	60°C	70°C
SiO ₂ *	<u>0,40</u> 0,01	<u>0,54</u> 0,02	<u>0,91</u> 0,03	<u>1,59</u> 0,05	<u>3,73</u> 0,11	<u>3,68</u> 0,11
Al ₂ O ₃	He обн.	He обн.	He обн.	He обн.	He опр.	<u>0,16</u> 0,01
MgO	<u>0,10</u> 0,02	<u>0,30</u> 0,05	<u>0,30</u> 0,05	<u>0,30</u> 0,05	<u>0,61</u> 0,09	<u>0,70</u> 0,11
K ₂ O	<u>3,14</u> 0,35	<u>2,95</u> 0,33	<u>4,62</u> 0,51	<u>4,60</u> 0,51	<u>4,60</u> 0,51	<u>4,57</u> 0,51
Na ₂ O	<u>0,31</u> 2,07	<u>0,62</u> 4,13	<u>0,32</u> 2,13	<u>0,16</u> 1,07	<u>0,86</u> 5,73	<u>0,32</u> 2,13
Сумма	3,95	4,14	6,15	6,65	9,80	9,43
% разложения минерала	0,04	0,04	0,06	0,07	0,10	0,94
pH до и после опыта	5,97 6,30	5,93 6,74	6,35 7,20	6,30 6,90	6,26 7,20	5,70 6,45

* Процент выхода окислов здесь и далее в аналогичных таблицах дан в мг/л (числитель) и в % (знаменатель).

Примечание: FeO и TiO₂ – не обнаружены.

Графически зависимость разложения биотита от температуры изображена на фиг. 7. Она имеет характер, близкий к прямолинейному.

Результаты показывают, что повышение температуры на 10°C в кислой среде увеличивает суммарный выход компонентов биотита в раствор в среднем на 10–20% для серной кислоты и гумусовых кислот подзолов и на 20–30% для щавелевой и гумусовых кислот краснозема. Эти данные свидетельствуют о том, что температурный коэффициент скорости разложения биотита действительно лежит в пределах значений, равных около 1,1–1,3 и что, следовательно, нельзя при оценке воздействия температуры на скорость гетерогенных реакций разложения пользоваться правилом Вант-Гоффа.

Влияние природы и химических свойств реагента на поведение отдельных элементов. Рассмотрим теперь вопрос о том, меняется ли с ростом температуры сущность процесса разложения биотита и какое значение при этом имеют свойства и природа химического агента выветривания.

Вода, простые и сложные гумусовые кислоты по-разному разлагают биотит. При низких температурах (до 20°C) дистиллированная вода с pH 6,0-6,3 вымывает из него главным образом калий и очень небольшое количество SiO_2 (0,4-0,9 мг/л) и Mg (0,1-0,3 мг/л). Дальнейшее повышение температуры воды до 70°C не влияет на выход калия в раствор (его содержание остается постоянным), но заметно увеличивает вынос в раствор SiO_2 , количество которой возрастает примерно в 9 раз с измене-

Таблица 25

Разложение биотита 0,005 н. серной кислотой

Компоненты в растворе	Концентрация в растворе и процент выхода от исходного содержания в минерале					
	5°C	10°C	20°C	40°C	60°C	70°C
SiO_2	$\frac{9,62}{0,27}$	$\frac{9,62}{0,27}$	$\frac{11,32}{0,32}$	$\frac{15,85}{0,45}$	$\frac{27,17}{0,77}$	$\frac{31,13}{0,88}$
Al_2O_3	$\frac{10,90}{0,52}$	$\frac{11,40}{0,55}$	$\frac{12,60}{0,61}$	$\frac{16,50}{0,80}$	$\frac{22,00}{1,07}$	$\frac{23,80}{1,16}$
FeO	$\frac{12,23}{0,54}$	$\frac{13,03}{0,57}$	$\frac{17,37}{0,77}$	$\frac{22,52}{0,99}$	$\frac{30,08}{1,33}$	$\frac{34,43}{1,52}$
MgO	$\frac{2,43}{0,37}$	$\frac{3,04}{0,47}$	$\frac{3,04}{0,47}$	$\frac{4,20}{0,65}$	$\frac{6,08}{0,93}$	$\frac{7,90}{1,21}$
K_2O	$\frac{10,87}{1,21}$	$\frac{9,25}{1,11}$	$\frac{12,36}{1,38}$	$\frac{14,15}{1,57}$	$\frac{20,20}{2,25}$	$\frac{17,80}{1,98}$
Na_2O	$\frac{1,07}{7,13}$	$\frac{0,62}{4,13}$	$\frac{1,43}{9,53}$	$\frac{2,42}{16,13}$	$\frac{1,55}{10,33}$	$\frac{1,63}{10,87}$
TiO_2	$\frac{0,17}{0,10}$	$\frac{0,18}{0,10}$	$\frac{0,13}{0,07}$	$\frac{0,12}{0,06}$	$\frac{0,20}{0,11}$	$\frac{0,13}{0,07}$
Сумма	47,29	47,84	58,25	75,76	107,28	116,82
% разложения минерала	0,47	0,48	0,58	0,76	1,07	1,17
$\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ в растворе	1,50	1,43	1,53	1,63	2,10	2,22
pH до и после опыта	2,30 2,46	2,28 2,42	2,45 2,53	2,43 2,69	2,34 2,79	2,26 2,64

Примечание. Здесь и далее $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ в исходном биотите равно 2,92.

Таблица 26

Разложение биотита 0,005 н. щавелевой кислотой

Компоненты в растворе	Концентрация в растворе и процент выхода от исходного содержания в минерале					
	5°C	10°C	20°C	40°C	60°C	70°C
SiO ₂	8,83	9,06	13,02	25,61	33,68	43,02
	0,25	0,26	0,37	0,73	0,96	1,22
Al ₂ O ₃	11,75	13,50	16,12	30,25	32,50	41,56
	0,57	0,66	0,78	1,47	1,58	2,02
FeO	12,87	14,16	19,95	31,37	42,32	45,05
	0,57	0,62	0,88	1,38	1,86	1,99
MgO	2,43	2,43	2,43	4,10	6,08	9,73
	0,37	0,37	0,37	0,63	0,93	1,50
K ₂ O	9,47	9,53	12,23	14,57	16,79	18,76
	1,05	1,06	1,36	1,62	1,87	2,09
Na ₂ O	1,47	1,44	2,24	4,00	2,84	4,97
	9,80	9,60	14,94	26,67	18,93	33,13
TiO ₂	0,67	0,82	1,25	1,10	0,97	0,17
	0,38	0,47	0,71	0,63	0,55	0,10
Сумма	47,49	50,94	67,24	111,00	135,18	163,26
% разложения минерала	0,47	0,51	0,67	1,11	1,35	1,63
SiO ₂ :Al ₂ O ₃ в растворе	1,31	1,14	1,37	1,44	1,76	1,76
рН до и после опыта	2,65	2,62	2,65	2,70	2,62	2,62
	2,78	2,84	2,96	3,50	3,84	3,75

нием температуры от 5 до 70°C (табл. 24). При температурах 60–70°C в растворах появляется Al в количестве первых десятых долей мг/л.

Подобное поведение калия и кремнекислоты отражает их различное положение в структуре биотита, характер и энергетические особенности связей этих элементов. Более ионный характер связи калия и межслоевое расположение его в структуре биотита позволяют молекулам воды даже при низких температурах нарушать связи калия с тетраэдрическими слоями и тем самым способствовать переходу его в раствор. Однако увеличение энергии частиц воды с повышением температуры, а также возрастание при этом concentra-

ции водородных ионов за счет усиления диссоциации воды приводит к разрыву самых прочных силоксанных связей Si - O - Si и, как следствие, к повышению содержания в растворе кремнекислоты. Концентрация же калия при этом не изменяется. Иначе говоря, вода, даже при повышенных температурах не может бесконечно вымывать калий. Чтобы добиться нового поступления в раствор калия, необходимо прежде разрушить часть кремнекислородных связей. Такой механизм разрушения подтверждается нашими прежними опытами по разрушению биотита водой в течение длительного времени при комнатной температуре (Матвеева, Рождественская, 1968).

Таблица 27

Разложение биотита 0,005 н. фульвокислотой из горизонта B_h подзола

Компоненты в растворе	Концентрация в растворе и процент выхода от исходного содержания в минерале					
	5°C	10°C	20°C	40°C	60°C	70°C
SiO ₂	$\frac{6,79}{0,19}$	$\frac{9,62}{0,27}$	$\frac{11,04}{0,31}$	$\frac{12,17}{0,35}$	$\frac{17,55}{0,50}$	$\frac{21,51}{0,61}$
Al ₂ O ₃	$\frac{9,00}{0,44}$	$\frac{10,50}{0,51}$	$\frac{11,00}{0,53}$	$\frac{13,50}{0,66}$	$\frac{14,00}{0,68}$	$\frac{18,00}{0,88}$
FeO	$\frac{9,00}{0,40}$	$\frac{13,91}{0,61}$	$\frac{14,48}{0,64}$	$\frac{19,31}{0,85}$	$\frac{24,45}{1,08}$	$\frac{28,96}{1,28}$
MgO	$\frac{1,22}{0,19}$	$\frac{1,82}{0,28}$	$\frac{2,43}{0,37}$	$\frac{4,26}{0,66}$	$\frac{4,86}{0,75}$	$\frac{5,47}{0,84}$
K ₂ O	$\frac{7,09}{1,79}$	$\frac{7,56}{0,84}$	$\frac{7,41}{0,82}$	$\frac{8,61}{0,96}$	$\frac{10,33}{1,15}$	$\frac{11,26}{1,25}$
Na ₂ O	$\frac{0,94}{6,27}$	$\frac{0,33}{2,20}$	$\frac{0,24}{1,60}$	$\frac{0,57}{3,80}$	$\frac{1,31}{8,73}$	$\frac{0,34}{2,27}$
TiO ₂	$\frac{0,40}{0,23}$	$\frac{0,82}{0,47}$	$\frac{0,82}{0,47}$	$\frac{0,78}{0,45}$	$\frac{0,62}{0,36}$	$\frac{0,77}{0,44}$
Сумма	34,44	44,56	47,42	59,20	73,12	86,31
% разложения минерала	0,34	0,45	0,47	0,59	0,73	0,86
SiO ₂ : Al ₂ O ₃ в растворе	1,28	1,56	1,70	1,53	2,13	2,03
pH до и после опыта	2,80 2,97	2,86 3,15	2,87 3,10	2,87 3,25	2,87 3,42	2,82 3,31

Таблица 28

Разложение биотита 0,005 н. ульминовой кислотой из горизонта Вh подзола

Компоненты в растворе	Концентрация в растворе и процент выхода от исходного содержания в минерале				
	5°C	20°C	40°C	60°C	70°C
SiO ₂	$\frac{9,91}{0,28}$	$\frac{10,19}{0,29}$	$\frac{14,72}{0,42}$	$\frac{23,77}{0,67}$	$\frac{28,30}{0,80}$
Al ₂ O ₃	$\frac{10,00}{0,49}$	$\frac{12,00}{0,58}$	$\frac{13,25}{0,64}$	$\frac{19,00}{0,92}$	$\frac{20,00}{0,97}$
FeO	$\frac{8,04}{0,35}$	$\frac{16,09}{0,71}$	$\frac{19,71}{0,87}$	$\frac{30,57}{1,35}$	$\frac{39,58}{1,74}$
MgO	$\frac{1,82}{0,29}$	$\frac{3,04}{0,47}$	$\frac{4,25}{0,65}$	$\frac{6,08}{0,93}$	$\frac{6,69}{1,03}$
K ₂ O	$\frac{5,51}{0,61}$	$\frac{10,18}{1,13}$	$\frac{11,60}{1,29}$	$\frac{13,01}{1,45}$	$\frac{12,19}{1,36}$
Na ₂ O	$\frac{0,44}{2,93}$	$\frac{0,78}{5,20}$	$\frac{0,61}{4,07}$	$\frac{1,65}{11,00}$	$\frac{2,19}{14,60}$
TiO ₂	$\frac{0,90}{0,51}$	$\frac{1,10}{0,63}$	$\frac{1,03}{0,59}$	$\frac{1,00}{0,57}$	$\frac{0,95}{0,54}$
Сумма	36,62	53,38	65,17	95,08	109,90
% разложения минерала	0,37	0,53	0,65	0,95	1,10
SiO ₂ : Al ₂ O ₃ в растворе	1,68	1,44	1,86	2,12	2,40
pH до и после опыта	3,07 3,25	2,70 3,00	2,82 3,15	2,70 3,20	2,82 3,32

Появление Al в растворе при высоких температурах в десятых долях мг/л говорит о принципиальной возможности перехода Al в раствор при разрушении алюмосиликатов водой. Малые содержания его, очевидно, связаны с более низкой растворимостью окисных и гидроокисных соединений Al по сравнению с растворимостью Si.

В отличие от воды кислоты разрушают биотит более интенсивно и переводят в раствор все основные компоненты биотита, но в других соотношениях, чем они представлены в исходном минерале. Несмотря на разницу в абсолютном количестве калия, перешедшего в растворы всех кислот, возрастание температуры на 65°C вызывает повышение содержания калия в них в среднем в 1,5–2,5

раза, в то время как содержание SiO_2 увеличивается в среднем в 3,0–3,5 раза, а в растворах таких кислот, как щавелевая и красная фульвокислота – в 4,9–5,6 раза соответственно.

Al и Fe занимают при этом промежуточное положение между K и Si в растворах всех кислот, кроме гуминовых и ульминовых, где концентрация Fe возрастает с температурой от 5 до 70°C в 13,5 и 5 раз соответственно.

Последнее обстоятельство, без сомнения, связано с повышенной комплексообразующей (хелатирующей) способностью гуминовых кислот по отношению к железу, которая сильнее всего проявилась при

Таблица 29

Разложение биотита фульвокислотой из краснезама

Компоненты раствора	Концентрация в растворе и процент выхода от исходного содержания в минерале					
	5°C	10°C	20°C	40°C	60°C	70°C
SiO_2	$\frac{3,26}{0,92}$	$\frac{4,05}{0,12}$	$\frac{5,09}{0,14}$	$\frac{9,06}{0,26}$	$\frac{14,72}{0,42}$	$\frac{18,40}{0,52}$
Al_2O_3	$\frac{4,06}{0,20}$	$\frac{6,00}{0,29}$	$\frac{5,50}{0,27}$	$\frac{8,88}{0,43}$	$\frac{12,00}{0,58}$	$\frac{13,63}{0,66}$
FeO	$\frac{5,15}{0,24}$	$\frac{6,44}{0,30}$	$\frac{9,33}{0,43}$	$\frac{14,16}{0,65}$	$\frac{22,52}{1,04}$	$\frac{23,81}{1,10}$
MgO	$\frac{1,22}{0,19}$	$\frac{2,43}{0,37}$	$\frac{2,70}{0,41}$	$\frac{2,98}{0,46}$	$\frac{4,47}{0,69}$	$\frac{5,21}{0,80}$
TiO_2	$\frac{0,18}{0,10}$	$\frac{0,17}{0,10}$	$\frac{0,38}{0,22}$	$\frac{0,38}{0,22}$	$\frac{0,38}{0,22}$	$\frac{0,42}{0,24}$
K_2O	$\frac{2,43}{0,27}$	$\frac{3,46}{0,39}$	$\frac{5,78}{0,64}$	$\frac{6,26}{0,70}$	$\frac{7,19}{0,80}$	$\frac{6,26}{0,70}$
Na_2O	$\frac{0,88}{5,87}$	$\frac{0,78}{5,20}$	$\frac{0,90}{6,00}$	$\frac{1,35}{9,00}$	$\frac{1,35}{9,00}$	$\frac{1,01}{6,73}$
Сумма	17,18	23,33	29,68	43,07	62,63	68,74
% разложения минерала	0,17	0,23	0,30	0,43	0,63	0,69
$\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ в растворе	1,36	1,14	1,57	1,73	2,08	2,29
pH до и после опыта	2,85 3,02	2,85 3,00	2,87 3,05	2,87 3,05	2,87 3,10	2,87 3,05

Таблица 30

Разложение биотита гуминовой кислотой из красноема

Компоненты в растворе	Концентрация в растворе и процент выхода от исходного содержания в минерале				
	5°C	10°C	20°C	40°C	70°C
SiO ₂	$\frac{3,78}{0,11}$	$\frac{4,38}{0,12}$	$\frac{5,32}{0,15}$	$\frac{6,11}{0,17}$	$\frac{13,58}{0,39}$
Al ₂ O ₃	$\frac{2,88}{0,14}$	$\frac{3,62}{0,18}$	$\frac{5,25}{0,26}$	$\frac{8,25}{0,40}$	$\frac{17,38}{0,85}$
FeO	$\frac{2,01}{0,09}$	$\frac{5,47}{0,25}$	$\frac{8,53}{0,39}$	$\frac{13,75}{0,64}$	$\frac{27,19}{1,26}$
MgO	$\frac{1,22}{0,19}$	$\frac{2,43}{0,37}$	$\frac{2,70}{0,41}$	$\frac{3,00}{0,46}$	$\frac{5,50}{0,85}$
K ₂ O	$\frac{5,38}{0,60}$	$\frac{4,75}{0,53}$	$\frac{5,29}{0,59}$	$\frac{6,71}{0,75}$	$\frac{8,25}{0,92}$
Na ₂ O	$\frac{0,80}{5,87}$	$\frac{0,70}{4,67}$	$\frac{1,18}{7,87}$	$\frac{2,02}{13,47}$	$\frac{1,32}{8,80}$
TiO ₂	$\frac{0,11}{0,06}$	$\frac{0,24}{0,14}$	$\frac{0,20}{0,11}$	$\frac{0,48}{0,27}$	$\frac{0,90}{0,51}$
Сумма	16,18	21,59	25,47	40,22	74,12
% разложения минерала	0,16	0,22	0,26	0,40	0,74
SiO ₂ :Al ₂ O ₃ в растворе	2,22	2,05	1,72	1,26	1,33
pH до и после опыта	3,12 3,56	3,12 3,67	3,15 3,40	3,15 3,52	3,15 3,70

повышенных температурах — от 40 до 70°C. В исследованном образце биотита железо представлено на 90% двухвалентной его формой.

Таким образом, и в случае разрушения биотита кислотами, содержащими избыток ионов водорода, т.е. частиц гораздо более активных, чем молекулы воды, рост температуры сильнее всего сказывается на выходе в раствор кремниевой кислоты (табл. 25–31). В этом наглядно проявляется непосредственное влияние температуры на скорость химических реакций, величина которой в данном случае определяется скоростью разрушения самых прочных кремнекислородных связей в структуре минерала.

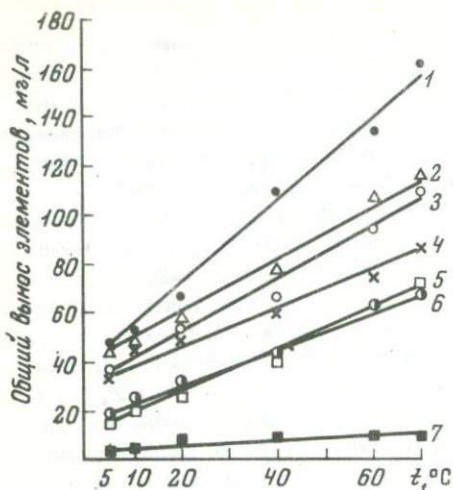
Отсюда можно сделать вывод, что повышение температуры раствора в условиях кислой среды приводит не только к количественному увеличению процента разложения биотита, но и к изменению характера разложения, сущность которого заключается в изменении соотношений элементов, переходящих в раствор, а именно в увеличении в растворе доли кремнекислоты, железа и алюминия.

Растворы использовавшихся в работе кислот с одинаковой нормальностью (0,005 н.) имели различные значения pH. Самый низкий pH был у сильной серной кислоты (около 2,3-2,4), шавелевая кислота, менее сильная, чем серная (ее константа диссоциации $K_1 = 3,8 \cdot 10^{-2}$ и $K_2 = 6,1 \cdot 10^{-15}$), имела pH, равный 2,62-2,65 (по расчету $pH = 2,64$). Фульвокислоты подзолистых и красноземных почв давали $pH = 2,80-2,87$, ульминовая - $pH = 2,7-2,8$ и самый высокий $pH = 3,12-3,15$ был у гуминовой кислоты из красноземной почвы. Отсюда следует, что активная концентрация водородных ионов в серной кислоте была выше примерно в 3 раза, чем в фульвокислотах, и в 6,6 раза выше, чем в гуминовой кислоте. Если бы разложение биотита зависело только от активной концентрации водородных ионов (т.е. от pH), то активнее всех его разлагала бы серная кислота. На фиг. 7 мы видим, однако, что сильнее всех разлагает биотит шавелевая кислота, затем следует серная, ульминовая и фульвокислота подзолистой почвы и на последнем месте оказываются фульво- и гуминовые кислоты из краснозема.

Таблица 31

Изменение содержания углерода в растворах гумусовых кислот при разложении биотита

Т°С	Содержание C _{орг}		
	в исходном растворе	в растворе после опыта	
	мг/л	мг/л	% от исходного
Фульвокислота Вh подзола			
5	277,7	281,7	101,4
10	277,7	296,2	106,6
20	318,9	314,0	98,5
40	347,7	359,5	103,4
60	347,7	351,3	100,1
70	347,7	354,5	101,9
Ульминовая кислота Вh подзола			
5	464,6	479,2	103,1
20	464,6	469,0	100,9
40	464,6	453,5	97,8
60	464,6	466,7	100,3
70	464,6	374,0	80,5



Фиг. 7. Общее разложение биотита различными кислотами (0,005 н.) в зависимости от температуры

1 - $H_2C_2O_4$; 2 - H_2SO_4 ; 3 - ульминовая кислота (подзол Bh); 4 - фульвокислота (подзол Bh); 5 - гуминовая кислота (краснозем A₁); 6 - фульвокислота (краснозем A₁); 7 - H_2O

Связано это с тем, что шавелевая кислота, как и некоторые другие низкомолекулярные кислоты (винная, яблочная, лимонная), образует хорошо растворимые комплексные соединения с Fe и Al типа внутрикислотных. Это явление приводит к тому, что большая часть выходящего в раствор Fe и Al, которая связывается в комплекс, как бы удаляется из сферы реакции, подобно удалению продуктов реакции в осадок или в атмосферу. В связи с этим нарушается взаимоотношение в системе минерал - раствор и появляется дополнительная возможность выхода этих элементов в раствор до установления равновесия. Причем наиболее полно эта возможность шавелевой кислоты реализуется в наших опытах при повышенных температурах, что может быть связано, с одной стороны, с увеличением константы диссоциации с температурой, а с другой - с уменьшением ассоциации молекул кислоты вследствие разрыва водородных связей, весьма характерных для карбонатных кислот.

Среди гумусовых кислот наименее активными оказались гумусовые кислоты из краснозема, по сравнению с кислотами из гумусово-иллювиального горизонта подзолистых почв. При разложении биотита именно этими кислотами сильнее всего проявилось влияние температурного фактора и не только по отношению к железу и алюминию, но и к кремнекислоте.

Интересно, что кислые растворы гумусовых кислот краснозема при температурах до 20°C переводят в раствор примерно такие же абсолютные количества калия и натрия, как и дистиллированная вода. Кроме того, в этих условиях они растворяют также сравнительно небольшие количества железа (5-9 мг/л), алюминия и кремния (по 3-6 мг/л). Высокая дисперсность фульвокислот красноземов, малая насыщенность их полуторными окислами и большая подвижность позволяют проникать этим кислым растворам на большую глу-

бину и не образовывать ярко выраженного иллювиального горизонта Bh, как в подзолистых почвах, где происходит массовое осаждение органоминеральных соединений железа и алюминия на сравнительно небольших глубинах. Для фульвокислот краснозема характерно малое изменение концентрации (точнее активности) водородных ионов в процессе разложения (не более, чем на 0,2 единицы pH) и сохранение низкого значения pH ($\approx 3-3,1$), несмотря на заметный рост общего разложения минерала с температурой. Другими словами, их растворы дольше могут сохранять высокую кислотность и, следовательно, подвергать своему воздействию более мощные толщи пород, чем фульвокислоты других почв. Это свойство фульвокислот красноземов нашло подтверждение и в опытах Е.И. Соколовой с другими минералами, в частности с альбитом и клинохлором, разложение которых осуществлялось в течение 100 суток¹.

Чтобы полнее выявить роль и значение индивидуальной природы химического реагента в процессе разложения биотита, лучше всего представить результаты анализа растворов (речь идет об истинном растворе) в виде молярных отношений отдельных окислов, приняв содержание калия, как наиболее легко растворимого элемента, за единицу и сравнить их с отношениями в исходном биотите.

В исходном минерале основные компоненты находятся примерно в следующих соотношениях: $1K_2O \cdot 3,2FeO \cdot 2,1 Al_2O_3 \cdot 6,2 SiO_2$. Расчет показывает, что 0,005 н. растворы разных кислот переводят в раствор элементы в следующих соотношениях при изменении температуры от 5 до 70°C:

серная кислота -	$1K_2O \cdot 1,5-2,0 FeO \cdot 1,0-1,2 Al_2O_3 \cdot 1,5-2,2 SiO_2$;
щавелевая кислота -	$1K_2O \cdot 1,8-3,3 FeO \cdot 1,1-2,2 Al_2O_3 \cdot 1,5-3,8 SiO_2$;
подзол (горизонт Bh)	
фульвокислота	$1K_2O \cdot 1,7-3,4 FeO \cdot 1,2-1,5 Al_2O_3 \cdot 1,5-3,0 SiO_2$;
ульминовая кислота	$1K_2O \cdot 1,9-4,3 FeO \cdot 1,1-1,6 Al_2O_3 \cdot 1,6-3,9 SiO_2$;
краснозем (горизонт A ₁):	
фульвокислота	$1K_2O \cdot 2,8-5,0 FeO \cdot 1,0-2,0 Al_2O_3 \cdot 1,4-4,6 SiO_2$;
гуминовая для 5-40°	$1K_2O \cdot 0,5-2,7 FeO \cdot 0,5-1,0 Al_2O_3 \cdot 1,1-1,5 SiO_2$;
для 70°	$1K_2O \cdot 4,3 FeO \cdot 2 Al_2O_3 \cdot 2,5 SiO_2$.

Из этих соотношений следует, что для серной кислоты во всем интервале температур наблюдается следующая закономерность: вмес-

¹ См. главу 3.

те с выходом одного моля K_2O в раствор переходит один моль Al_2O_3 , т.е. только половина всего алюминия, присутствующего в структуре минерала. Что касается железа, то его также сначала выходит 1,5 моля, т.е. половина от положенного на единицу калия, тогда как количество молекулярно растворяющейся кремнекислоты составляет лишь одну четвертую часть всего кремния. Рост температуры увеличивает в растворе число молей железа и кремнекислоты до двух третей и одной трети соответственно от того количества железа и кремнезема, которые приходятся на один моль K_2O .

Из изложенного выше следует, что разрушение в минерале кремнекислородных связей в тетраэдрическом слое при обычных условиях идет примерно вдвое медленнее, чем связей железа в октаэдрическом. Катионы железа в свою очередь выщелачиваются серной кислотой вдвое меньше, чем межслоевые катионы калия.

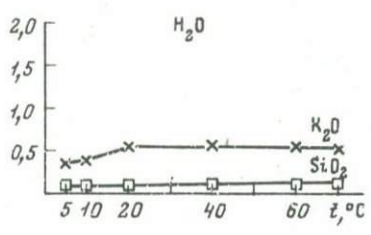
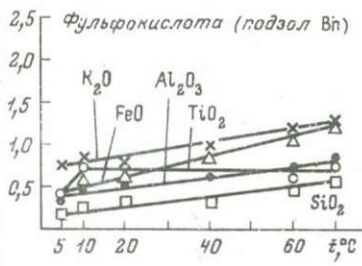
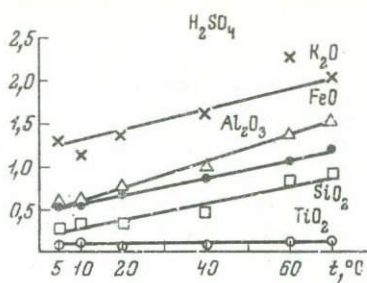
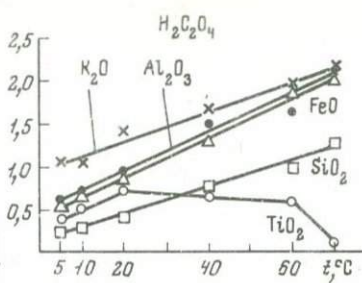
Специфическая особенность органических кислот, состоящая в том, что гумусовые кислоты, образуя хелатные комплексы с железом и алюминием, проявляют большее сродство к двухвалентному железу, чем к алюминию, особенно при повышенных температурах, приводит к тому, что выход в раствор железа начинает опережать выход калия, несмотря на его менее прочные и более ионные связи. Это видно, как из приведенных молярных отношений, так и на фиг. 8, где показан вынос основных элементов в раствор в процентах от исходного содержания их в минерале. Такое явление происходит в растворах ульминовой кислоты, фульво- и гуминовых кислот из кремнезема, где линия железа пересекает линию калия.

По сравнению с серной кислотой во всех растворах органических кислот наряду с железом возрастает и молярное количество алюминия (Al_2O_3), приходящееся на один моль K_2O . Молярные отношения $Al_2O_3; K_2O$ в растворах шавелевой и фульвокислот краснозема ($70^{\circ}C$) достигают тех значений, которые мы имеем в исходном биотите. Причем в этих же растворах, а также в растворе ульминовой кислоты наблюдается наибольшее количество молей молекулярно растворимой кремнекислоты — до 3,8–4,6 SiO_2 на один моль K_2O .

Максимальное отношение SiO_2 к K_2O отмечено для фульвокислоты краснозема ($70^{\circ}C$).

Несмотря на меньшую активную концентрацию ионов водорода в растворах органических кислот (pH орг. кислоты $> pH H_2SO_4$), они, в силу образования растворимых комплексных соединений железа и алюминия, увеличивают относительное содержание этих элементов в растворе в расчете на один моль K_2O , что сопровождается также одновременным возрастанием доли кремнекислоты в растворе. Последнее свидетельствует о том, что в этом случае происходит усиленное разрушение самых прочных связей в тетраэдрических слоях. Однако количество молекулярно-растворимой кремнекислоты не достигает тех предельных значений, которые возможны при конгруэнтном растворении минерала. Следует напомнить, что речь идет

Вынос элементов в раствор в % от исходного содержания в минерале



Фиг. 8. Вынос элементов из биотита в раствор различными кислотами (0,005 н.) в зависимости от температуры

об истинно растворимых соединениях и нельзя забывать при этом, что часть элементов может находиться в коллоиднорастворимом состоянии.

Поведение титана зависит главным образом от природы и свойств химического реагента и от изменения этих свойств с температурой. Так, например, максимальное количество титана извлекается из биотита растворами шавелевой и гумусовой кислотами подзола (Вн горизонт). Оно составляет 1,2–0,8 мг/л и мало зависит от температуры. Только при 70°C в растворе шавелевой кислоты наблюдалось резкое снижение его содержания до 0,17 мг/л, что можно объяснить выпадением его из раствора в результате сильного увеличения содержания в растворе Fe и Al (до 40–45 мг/л) и одновременного возрастания pH до 3,8, когда начинается заметный гидролиз Al, Fe и, вероятно, Ti. Доказательством этому служит выпадение осадков гидроокисей Al и Fe из отделенных от минерала растворов на третьи – пятые сутки.

Извлечение в раствор титана фульво- и гуминовыми кислотами краснозема заметно увеличивается с ростом температуры, при котором происходит изменение свойств этих кислот. В целом же органические кислоты переводят в раствор титана в 4–6 раз больше, чем более сильная серная кислота, содержание титана в которой колеблется в пределах 0,12–0,20 мг/л. Среди органических кислот наибольшее сродство к титану, как и к железу, проявляют шавелевая и гуминовые кислоты.

Описанные выше особенности поведения титана, согласно имеющимся данным (Манская, Дроздова, 1964), несомненно связаны с образованием его органических комплексов, что приводит к увеличению подвижности титана в органических кислотах (по сравнению с серной кислотой), в которых она превосходит подвижность кремния, а иногда и магния.

Содержание углерода после опытов в растворах гумусовых кислот из горизонта Вн подзола остается таким же, как и в исходных чистых растворах этих веществ (табл. 31, 32). Эти кислоты целиком остаются в растворе в процессе разложения биотита. Исключением из этого является один опыт с ульминовой кислотой при 70°C, когда содержание органического углерода упало до 80% от его содержания в исходном растворе. Содержание углерода в красноземных гуминовых и фульвокислотных вытяжках из биотита падает с уменьшением температуры ниже 20°C на 10–15% и 15–35% соответственно. Это говорит о частичной коагуляции (или сорбции) данных соединений, с чем, по-видимому, связана и их пониженная разлагающая способность при низких температурах, а, возможно, что эти соединения образуют коллоидно-растворимые формы с компонентами биотита.

Непрерывный рост концентраций всех компонентов в растворе при разложении биотита, низкие значения pH и постоянство содержания углерода в растворах свидетельствуют о том, что в системе биотит – раствор идет безусловное преобладание процесса разло-

Таблица 32

Изменение содержания углерода в растворах гумусовых кислот при разложении биотита

Т°С	Содержание С _{орг}		
	в исходном растворе	в растворе после опыта	
	мг/л	мг/л	% от исходного
Фульвокислота краснозема			
5	291,4	191,0	65,55
10	291,4	213,7	73,34
20	291,4	246,1	84,46
40	291,4	275,2	94,44
60	291,4	273,6	93,89
70	291,4	263,9	90,56
Гуминовая кислота краснозема			
5	620,0	528,2	85,20
10	620,0	556,9	89,82
20	620,0	565,0	91,13
40	620,0	574,7	92,70
70	620,0	639,5	103,15

жения, и этот процесс следует отнести к неконгруэнтному типу растворения с преимуществом выхода в раствор одних компонентов над другими. Увеличение энергии частиц раствора с повышением температуры приводит к выравниванию соотношений элементов в жидкой фазе по отношению к твердой и приближению процесса к типу конгруэнтного растворения. Осуществление последнего возможно лишь при достижении равновесия в сильно кислой среде.

Влияние температуры на разложение нефелина Na [AlSiO₄]

Разложение нефелина осуществлялось в идентичных с биотитом условиях. Нефелин был очень однородный, почти бесцветный с размерами зерен 0,25–0,35 мм и имел следующий химический состав: SiO₂ – 44,26; Al₂O₃ – 33,09; Fe₂O₃ – 0,45; Na₂O – 15,48; K₂O – 6,02 и H₂O – 0,40%. Сумма – 99,70%. Отношение SiO₂ / Al₂O₃ – 2,27. Кристаллохимическая формула данного нефелина, рассчитанная в соответствии с его химическим составом –

$(\text{Na}_{0,72}\text{K}_{0,18})_{0,90}[\text{Fe}_{0,01}\text{Al}_{0,93}\text{Si}_{1,06}\text{O}_4]$ показывает, что молекулярное количество K_2O в 4 раза меньше Na_2O .

Общая картина разложения нефелина. Разложение нефелина проводилось теми же реагентами, что и биотита (за исключением ульминовой кислоты), при температурах от 5 до 70°C . Полученные результаты (табл. 33–38) показывают, что процент разложения нефелина (или общий выход компонентов в раствор) для серной и шавелевой кислот в среднем колеблется от 2 до 2,2%, для фульвокислот из Vh горизонта подзола и краснозема от 1,7 до 1,9 и от 1,3 до 1,6% соответственно. Для перечисленных кислот нет ярко выраженной зависимости процента разложения минерала с повышением температуры. Наиболее заметно эта зависимость выступает при разложении нефелина гуминовой кислотой из краснозема, процент разложения минерала в которой растет от 1,34 до 1,94% в том же интервале температур. Тем не менее, несмотря на отсутствие отчетливой температурной зависимости для всех кислот, кроме гуминовой, наблюдается общая тенденция к падению процента разложения минерала при температуре 20°C (для фульвокислот из Vh горизонта подзола при 10°C).

Это, кажущееся на первый взгляд, противоречие является следствием того, что помимо разложения минерала одновременно происходит другой процесс – осаждение из раствора продуктов разложения – появление осадка в отфильтрованных растворах с температурой 5– 10°C уже на второй день их стояния. Более подробно о причинах такого явления остановимся ниже, с дальнейшим повышением температуры снова возрастает процент разложения нефелина (фиг. 9).

Поведение отдельных элементов в зависимости от природы и свойств реагента. Чтобы лучше понять своеобразие поведения нефелина в ходе его разложения кислотами при разных температурах, проанализируем содержание отдельных элементов, переходящих в раствор при его разрушении (имеются в виду истинно растворимые соединения).

На фиг. 10 хорошо видно, что в целом во всех кислотах, кроме шавелевой, наблюдается заметное увеличение содержания в растворах калия и натрия с температурой, это свидетельствует о непрерывном возрастании процента разложения нефелина и только при 70° в растворах серной и фульвокислот отмечено небольшое снижение концентрации калия, а в случае шавелевой и фульвокислоты Vh подзола и натрия. Связано это явление или с ошибками анализа, или с всевозможной адсорбцией K и Na выпадающими из растворов осадками, тем более, что происходит это в растворах тех кислот, где с ростом температуры наблюдается уменьшение концентрации Al.

Содержание K в растворах шавелевой кислоты с ростом температуры остается практически постоянным, а содержание Na меняется очень незначительно. Очевидно в данном случае процесс раз-

Таблица 33

Разложение нефелина водой

Компоненты в растворе	Концентрация в растворе и процент выхода от исходного содержания в минерале					
	5°C	10°C	20°C	40°C	60°C	70°C
SiO ₂	$\frac{0,17}{0,004}$	$\frac{0,17}{0,004}$	$\frac{0,23}{0,005}$	$\frac{0,57}{0,01}$	$\frac{3,00}{0,07}$	$\frac{5,55}{0,13}$
Al ₂ O ₃	He обн.	He обн.	He обн.	He обн.	He обн.	$\frac{1,36}{0,004}$
Na ₂ O	$\frac{0,31}{0,02}$	$\frac{0,42}{0,03}$	$\frac{1,12}{0,07}$	$\frac{0,44}{0,03}$	$\frac{2,12}{0,14}$	$\frac{3,29}{0,21}$
K ₂ O	$\frac{0,33}{0,06}$	$\frac{0,23}{0,04}$	$\frac{0,38}{0,06}$	$\frac{0,37}{0,06}$	$\frac{0,85}{0,14}$	$\frac{1,25}{0,21}$
Сумма	0,81	0,82	1,73	1,37	5,97	11,45
% разложения минерала	0,008	0,008	0,017	0,013	0,060	0,114
pH до и после опыта	5,97 5,98	5,93 6,22	6,20 6,67	6,32 6,57	6,26 8,10	5,70 7,47

Примечание. Fe₂O₃ не обнаружен.

ложения новых зерен нефелина сильно заторможен и мы имеем относительное насыщение раствора K и Na. Объясняется это тем, что в отличие от других кислот нейтрализация щавелевой кислоты для всех температур идет при разложении нефелина быстрее и полнее, т.е. до более высоких значений pH = 5,0-5,85. В результате в конце опыта активная концентрация водородных ионов в растворах щавелевой кислоты в 10-70 раз ниже, чем в таких кислотах, как серная и фульвокислоты (pH=4,0), где процесс разрушения нефелина идет более интенсивно, вследствие чего возрастает вынос в раствор K и Na с ростом температуры.

Совсем иную картину мы наблюдаем в поведении Al и Si, содержание которых в растворе зависит от природы и свойств кислоты. Так, например, в растворах гуминовой кислоты из красноземов параллельно с Na и K происходит постоянное увеличение с температурой содержания Al (к 40°C) и Si (после 40°C). В интервале 20-70°C резко повышается в растворе концентрация Fe до 2,5-7,0 мг/л, что мы наблюдали и при разложении биотита. Такого количества железа из нефелина не выносит в раствор ни одна из исследованных нами кислот, даже при более низких значениях pH, чем в гуминовой кислоте. Подобная избирательность гуминовой кислоты по отношению к Fe, а отчасти и к Al при температу-

Таблица 34

Разложение нефелина 0,005 н. серной кислотой

Компоненты в растворе	Концентрация в растворе и процент выхода от исходного содержания в минерале					
	5°C	10°C	20°C	40°C	60°C	70°C
SiO ₂	$\frac{80,94}{1,83}$	$\frac{78,11}{1,77}$	$\frac{73,00}{1,65}$	$\frac{79,24}{1,79}$	$\frac{81,50}{1,84}$	$\frac{90,56}{2,05}$
Al ₂ O ₃	$\frac{89,50}{2,71}$	$\frac{84,00}{2,54}$	$\frac{65,00}{1,97}$	$\frac{66,00}{2,00}$	$\frac{62,00}{1,87}$	$\frac{63,00}{1,90}$
Fe ₂ O ₃	$\frac{0,57}{1,27}$	$\frac{0,57}{1,27}$	$\frac{0,57}{1,27}$	$\frac{1,00}{2,23}$	$\frac{0,72}{1,60}$	$\frac{0,68}{1,51}$
Na ₂ O	$\frac{35,07}{2,27}$	$\frac{32,13}{2,08}$	$\frac{38,90}{2,51}$	$\frac{43,60}{2,82}$	$\frac{51,10}{3,30}$	$\frac{50,86}{3,29}$
K ₂ O	$\frac{13,31}{2,21}$	$\frac{12,84}{2,18}$	$\frac{13,94}{2,32}$	$\frac{18,43}{3,06}$	$\frac{21,48}{3,57}$	$\frac{18,98}{3,15}$
Сумма	219,39	207,66	191,41	208,27	216,79	224,08
% разложения минерала	2,19	2,08	1,91	2,08	2,17	2,24
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ в растворе	1,54	1,58	1,97	2,04	2,23	2,44
pH до и после опыта	2,30 4,05	2,36 3,99	2,45 4,01	2,43 4,06	2,34 3,65	2,26 3,40
Примечание. Здесь и далее в таблицах SiO ₂ /Al ₂ O ₃ в исходном нефелине равно 2,27.						

рах выше 20° связана, очевидно, с изменением свойств этой кислоты при повышенных температурах, при которых возрастает степень ее дисперсности и как следствие этого реакционная способность, в том числе и способность ее к образованию комплексных соединений с Fe и Al. Образование последних позволяет удерживать в растворе при pH=4,9 высокие концентрации Al примерно до 60 мг/л.

Таким образом, температура выше 40°C способствует переводу всех компонентов нефелина гуминовой кислотой в истинно растворимое состояние. В растворах серной и фульвокислот из Bh горизонта подзола максимальный вынос в раствор Al наблюдается уже при 5°C, а в фульвокислоте краснозема — при 10°C. Дальнейшее повышение температуры приводит к заметному падению количества Al в растворе, концентрация которого продолжает падать или остается примерно постоянной (фиг. 10) до 70°C. Одновременно с Al при 20–10°C происходит снижение концентрации Si в растворе. Однако в отличие от Al при повышении температуры со-

держание Si в растворе в дальнейшем снова увеличивается. Такое поведение Al и Si свидетельствует о начале другого процесса — осаднении из раствора Al и частично Si. Заметим, что pH растворов, полученных при разложении нефелина названными выше кислотами, равен 4,0–4,25, т.е. момент начала осаднения Al из этих растворов по pH совпадает с началом массового гидролиза ионов алюминия и осаднения его в виде гидроокисных соединений. Однако вместе с Al в первый момент осадняется и кремний и кроме того в случае фульвокислот наблюдается снижение концентрации органического углерода (табл. 39) примерно на 10–30–45% от исходного его содержания в растворе. В результате этого осадок в растворах гумусовых кислот по своему составу является сложным и может содержать кроме алюмокремневых гелей еще и нерастворимые в этих условиях органоминеральные соединения Al и Si. Уточнение их состава требует постановки специальных исследований. На фиг. 10 видно, что раствор обогащается кремнекислотой, а осадок — алюминием. Увеличение доли кремнекислоты в

Таблица 35

Разложение нефелина 0,005 н. шавелевой кислотой

Компоненты в растворе	Концентрация в растворе и процент выхода от исходного содержания в минерале					
	5°C	10°C	20°C	40°C	60°C	70°C
SiO ₂	$\frac{71,32}{1,61}$	$\frac{78,11}{1,77}$	$\frac{70,18}{1,59}$	$\frac{74,71}{1,67}$	$\frac{77,54}{1,75}$	$\frac{81,50}{1,84}$
Al ₂ O ₃	$\frac{83,75}{2,53}$	$\frac{87,50}{2,64}$	$\frac{70,00}{2,12}$	$\frac{75,00}{2,27}$	$\frac{80,00}{2,42}$	$\frac{82,50}{2,49}$
Fe ₂ O ₃	$\frac{0,89}{1,98}$	$\frac{0,89}{1,98}$	$\frac{0,72}{1,60}$	$\frac{0,63}{1,40}$	$\frac{0,94}{2,09}$	$\frac{1,16}{2,58}$
Na ₂ O	$\frac{32,23}{2,08}$	$\frac{32,32}{2,09}$	$\frac{32,09}{2,07}$	$\frac{33,91}{2,19}$	$\frac{31,07}{2,01}$	$\frac{29,45}{1,90}$
K ₂ O	$\frac{12,40}{2,06}$	$\frac{11,76}{1,95}$	$\frac{12,23}{2,03}$	$\frac{13,31}{2,21}$	$\frac{12,52}{2,08}$	$\frac{12,32}{2,05}$
Сумма	200,58	210,58	185,13	197,56	202,07	206,94
% разложения минерала	2,01	2,11	1,85	1,98	2,02	2,07
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ в растворе	1,44	1,52	1,63	1,69	1,65	1,68
pH до и после опыта	2,60 5,25	2,62 5,05	2,65 5,48	2,66 5,38	2,62 5,70	2,62 5,85

Таблица 36

Разложение нефелина 0,005 н. фульвокислотой из горизонта Вн подзола

Компоненты в растворе	Концентрация в растворе и процент выхода от исходного содержания в минерале					
	5°C	10°C	20°C	40°C	60°C	70°C
SiO ₂	<u>76,98</u> 1,74	<u>63,39</u> 1,43	<u>67,92</u> 1,54	<u>73,58</u> 1,66	<u>84,90</u> 1,92	<u>88,30</u> 2,00
Al ₂ O ₃	<u>58,75</u> 1,78	<u>50,00</u> 1,51	<u>51,25</u> 1,55	<u>50,50</u> 1,53	<u>50,00</u> 1,51	<u>50,00</u> 1,51
Fe ₂ O ₃	<u>0,36</u> 0,80	<u>0,27</u> 0,60	<u>0,72</u> 1,60	<u>0,72</u> 1,60	<u>0,89</u> 1,98	<u>0,89</u> 1,98
Na ₂ O	<u>26,92</u> 1,74	<u>25,51</u> 1,65	<u>31,24</u> 2,02	<u>39,73</u> 2,57	<u>44,88</u> 2,90	<u>37,74</u> 2,44
K ₂ O	<u>9,25</u> 1,54	<u>9,31</u> 1,55	<u>11,11</u> 1,85	<u>13,13</u> 2,18	<u>14,58</u> 2,41	<u>11,26</u> 1,87
Сумма	172,25	148,47	162,23	177,65	195,25	188,19
% разложения минерала	1,72	1,48	1,62	1,78	1,95	1,89
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ в растворе	2,22	2,15	2,25	2,47	2,88	3,00
pH до и после опыта	2,80 4,26	2,86 4,25	2,87 4,32	2,87 4,42	2,87 4,70	2,80 4,35

растворе находит свое отражение в возрастании отношения SiO₂/Al₂O₃, наибольшее значение которого отмечается для фульвокислот из краснозема (табл. 37). Оно растет от 2,5 при 5°C до 4,6 при 70°C.

Несколько по другому ведет себя Al в растворах шавелевой кислоты. Максимальный вынос его в раствор происходит уже при 5–10°C, при 20°C концентрация в растворе Al и Si падает, как и в других кислотах, но затем с повышением температуры их содержание снова возрастает при малом изменении процента общего разложения.

При всех температурах в растворах шавелевой кислоты отношение SiO₂/Al₂O₃ ниже (1,44–1,69), чем в исходном нефелине (2,27), т.е. разложение его происходит с преимущественным выносом в раствор алюминия, который сохраняется в растворе в количествах до 70–80 мг/л при pH≈5,0–5,85, что возможно лишь при условии связывания его в достаточно прочные комплексные соединения.

Краткая характеристика выпадающих из раствора осадков. Наши наблюдения показывают, что при стоянии в отфильтрованных от минерала растворах через несколько недель появляются осадки, количество которых и их характер при разных температурах различны. В состав этих осадков входят главным образом Si и Al и очень малые количества калия. Соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в осадках равно примерно 1:1 при 5°C и 70°C — 0,6:1 и 0,8:1 соответственно. Это очень близко к отношению $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в коллоидных фракциях, полученных Е.И. Соколовой при разложении нефелина красноземной фульвокислотой, где $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ колеблется от 0,96:1 до 1,19:1¹. Малое количество материала не позволило провести детальное изучение выпавших из раствора гелей. Они были сняты методами инфракрасной спектроскопии и рентгеновской спектроскопии в лабораториях ИГЕМ АН СССР.

Таблица 37

Разложение нефелина фульвокислотой из краснозема

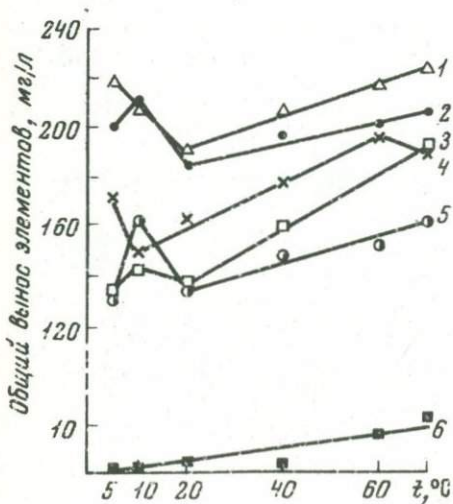
Компоненты раствора	Концентрация в растворе и процент выхода от исходного содержания в минерале					
	5°C	10°C	20°C	40°C	60°C	70°C
SiO_2	$\frac{61,13}{1,38}$	$\frac{76,98}{1,74}$	$\frac{66,51}{1,50}$	$\frac{72,73}{1,64}$	$\frac{67,57}{1,53}$	$\frac{84,33}{1,92}$
Al_2O_3	$\frac{40,63}{1,23}$	$\frac{51,13}{1,55}$	$\frac{34,38}{1,04}$	$\frac{30,63}{0,93}$	$\frac{34,38}{1,04}$	$\frac{31,25}{0,94}$
Fe_2O_3	$\frac{0,36}{0,80}$	$\frac{0,54}{1,20}$	$\frac{0,54}{1,20}$	$\frac{0,36}{0,80}$	$\frac{0,89}{1,98}$	$\frac{1,43}{3,18}$
Na_2O	$\frac{21,80}{1,41}$	$\frac{25,40}{1,64}$	$\frac{24,43}{1,57}$	$\frac{32,01}{2,07}$	35,55 2,30	35,55 2,30
K_2O	$\frac{6,84}{1,14}$	$\frac{9,12}{1,52}$	$\frac{9,64}{1,60}$	$\frac{11,17}{1,86}$	$\frac{12,32}{2,05}$	$\frac{10,16}{1,67}$
Сумма	130,76	163,17	135,50	146,90	150,71	162,72
% разложения минерала	1,31	1,63	1,34	1,47	1,51	1,63
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в растворе	2,55	2,55	3,28	4,03	3,34	4,58
pH до и после опыта	2,85 4,01	2,85 4,60	2,87 3,90	2,87 4,02	2,87 3,95	2,87 3,95

¹ См. главу 3

Таблица 38

Разложение нефелина гуминовой кислотой из краснозема

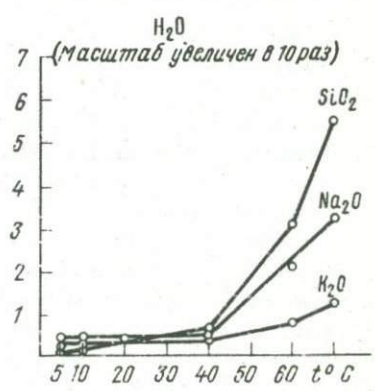
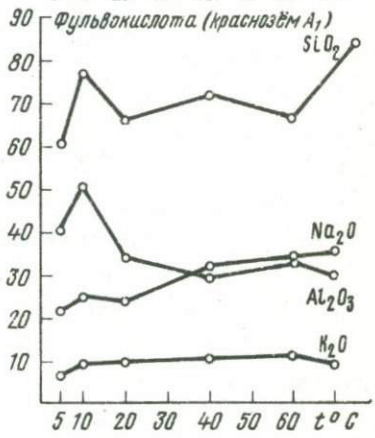
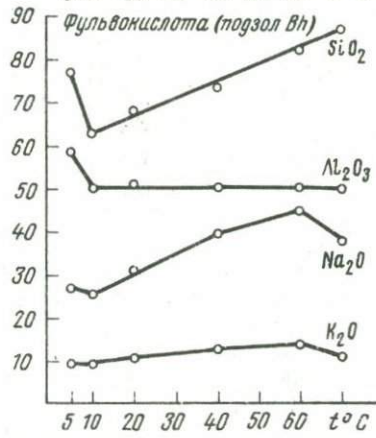
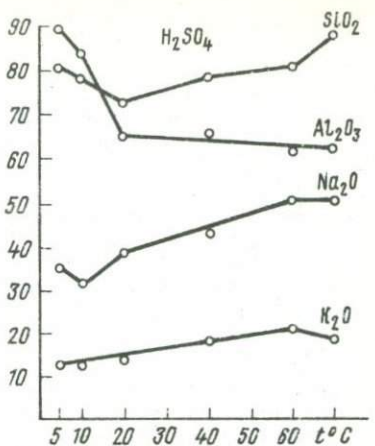
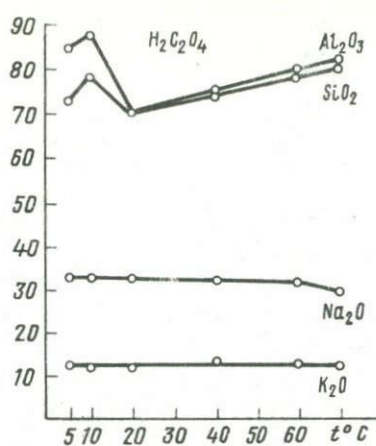
Компоненты раствора	Концентрация в растворе и процент выхода от исходного содержания в минерале				
	5°C	10°C	20°C	40°C	70°C
SiO ₂	$\frac{61,13}{1,38}$	$\frac{63,96}{1,45}$	$\frac{61,13}{1,38}$	$\frac{63,39}{1,43}$	$\frac{73,58}{1,66}$
Al ₂ O ₃	$\frac{41,25}{1,25}$	$\frac{42,50}{1,28}$	$\frac{44,72}{1,35}$	$\frac{56,65}{1,71}$	$\frac{61,13}{1,85}$
Fe ₂ O ₃	$\frac{0,89}{1,98}$	$\frac{0,89}{1,98}$	$\frac{2,50}{5,56}$	$\frac{3,04}{6,76}$	$\frac{6,97}{15,49}$
Na ₂ O	$\frac{22,14}{1,43}$	$\frac{25,10}{1,62}$	$\frac{22,20}{1,43}$	$\frac{26,92}{1,74}$	$\frac{39,05}{2,52}$
K ₂ O	$\frac{8,49}{1,41}$	$\frac{9,79}{1,63}$	$\frac{7,38}{1,23}$	$\frac{10,42}{1,73}$	$\frac{13,43}{2,23}$
Сумма	133,90	142,24	137,74	160,42	194,16
% разложения минерала	1,34	1,42	1,38	1,60	1,94
SiO ₂ Al ₂ O ₃ в растворе	2,51	2,52	2,32	1,90	2,04
pH до и после опыта	3,12 4,85	3,12 4,75	3,15 4,90	3,15 4,90	3,15 4,90



Фиг. 9. Общее разложение нефелина различными кислотами (0,005 н.) в зависимости от температуры

1 - H₂SO₄; 2 - H₂C₂O₄; 3 - гуминовая кислота (краснозем А₁); 4 - фульвокислота (подзол Bh); 5 - фульвокислота (краснозем А₁); 6 - H₂O

концентрация элементов в растворе, мг.л.



Фиг. 10. Вынос элементов из нефелина в раствор различными кислотами в зависимости от температуры

Таблица 39

Изменение содержания углерода в растворах гумусовых кислот при разложении нефелина

Т°С	В исходном растворе		В растворе после опыта	
	мг/л		мг/л	% от исходного
	Фульвокислота Вн подзола			
5	277,7		243,0	87,5
10	277,7		270,4	97,7
20	318,9		268,8	84,3
40	347,7		270,4	77,8
60	347,7		275,5	79,2
70	347,7		260,0	74,8
	Фульвокислота краснозема			
5	291,4		158,7	54,46
10	291,4		187,8	65,45
20	291,4		205,6	70,56
40	291,4		255,8	87,78
60	291,4		267,1	91,66
70	291,4		247,7	85,00
	Гуминовая кислота краснозема			
5	620,0		490,4	79,10
10	620,0		499,1	80,50
20	620,0		553,7	89,31
40	620,0		534,3	86,18
70	620,0		649,1	104,7

Вид ИК-спектров и набор частот и полос поглощения этих гелей, по мнению Е.С. Рудничкой, близок к спектрам некоторых силикатных аллофанов, изученных Ф.В. Чухровым и другими авторами (1964), в которых отношения SiO_2/Al_2O_3 составляют $\approx 1-1,4:1$ (аллофаны из Архона и Потехино).

По данным рентгеновской спектроскопии, весь алюминий в этих гелях представлен октаэдрически координированным алюминием.

Способность шавелевой кислоты удерживать в растворенном состоянии Al и Fe в количествах до 40 мг/л в течение 5-10 дней наблюдалось нами также при разложении биотита. Первоначально растворы окрашены в зеленоватый цвет из-за присутствия двухвалентного железа (в исходном биотите оно составляет 95% от всего железа). Через 5-7 дней окраска их изменяется на бурую и со временем в результате начавшегося гидролиза из растворов выпадают осадки, состоящие главным образом из гидроокисных соединений Fe и Al. При стоянии pH этих растворов изменяется от 3-4 до 6-8. Повторный анализ растворов, выполненный через год

после выпадения осадков, показал, что из раствора железо осадилось на 97% от первоначального его содержания, алюминий — на 60–90% и кремнезем на 10–15%. В табл. 40 дано изменение состава раствора после разложения биотита в интервале температур от 40 до 70°C. Данные по железу в виде FeO приведены для удобства сравнения, а не как форма сохранения его в растворе.

Описанные выше явления образования осадков из растворенных продуктов разложения биотита и нефелина указывают на то, что даже в растворах с достаточно устойчивыми комплексными соединениями двухвалентного железа и алюминия могут протекать процессы гидролиза и окисления. В конечном счете они приводят к образованию осадков, обогащенных железом и алюминием по сравнению не только с исходным материалом, но и с первоначальным составом раствора. Подобные процессы могут происходить в верхних зонах коры выветривания, где наряду с каолинитом идет образование минералов свободного глинозема и железа.

Особенности разложения нефелина органическими кислотами и водой. Если в целом говорить о специфике разложения нефелина природными гумусовыми кислотами, то соотношение основных компонентов нефелина ($\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}:\text{K}_2\text{O}$), перешедших в раствор при 5°C, примерно равно соотношению их в исходном минерале. Это доказывает, что разрушение нефелина в кислых средах происходит по типу растворения. Повышение температуры приводит в растворах фульвокислот к усилению гидролиза растворенных продуктов разложения, часть которых (Al, Si) выпадает в осадок. Раствор же вследствие этого обогащается прежде всего Na и K и имеет относительное возрастание доли кремнекислоты по сравнению с алюминием, о чем свидетельствует рост отношения $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ с температурой. В растворах гуминовой кислоты несмотря на рост температуры процесс гидролиза алюминия и железа

Таблица 40

Изменение состава вытяжки из биотита шавелевой кислотой

T°C	pH		Содержание в растворах в мг/л					
			SiO ₂		Al ₂ O ₃		FeO	
	сутки	год	сутки	год	сутки	год	сутки	год
40	3,50	7,90	25,61	21,8	30,25	3,38	31,37	1,13
60	3,84	8,15	33,68	28,0	32,50	5,50	42,32	0,97
70	3,75	6,25	43,02	37,0	41,56	17,0	45,05	1,45

заторможен и выпадения осадков не наблюдается. Очевидно при повышенных температурах эта кислота дает очень прочные комплексные соединения с Al и Fe. В растворах же щавелевой кислоты гидролиз алюминия с ростом температуры идет, но более медленно и заканчивается выпадением в осадок алюмокремневых гелей.

По сравнению с кислотами вода слабо разрушает нефелин до 40°, вымывая из него кремнекислоту, натрий и калий в количествах нескольких десятых мг/л (табл. 33). Те же результаты были получены нами прежде с более дисперсным нефелином (< 0,063 мм) при комнатной температуре (Гинзбург и др., 1968). Резкое изменение процента разрушения нефелина наступает выше 40°C, что хорошо видно на фиг. 10, где для наглядности увеличен масштаб по оси ординат в 10 раз по сравнению с кислотным типом разложения. Характерно, что увеличение выхода в раствор Na и K становится возможным лишь выше 40°C, при одновременном переводе в раствор кремнекислоты, процент выхода которой отстает, однако, от процента выноса щелочей. При температуре 70°C в растворе обнаружено также присутствие алюминия (1,36 мг/л), который мы не могли обнаружить до 40°C.

Довольно резкое изменение процента разложения нефелина от 0,01 до 0,11, т.е. примерно в 10 раз выше 40°C, очевидно, связано с изменением свойств самой воды. Выше упоминалось, что интервал температур 50–60°C является областью аномальных изменений ряда физических свойств воды, молекулы которой становятся более активными, что позволяет некоторым из них преодолевать энергию активации, вызвав разрушение каркаса нефелиновой структуры и растворение кремне- и алюмокислородных тетраэдров.

ВЫВОДЫ

Результаты экспериментов показали, что роль температуры при разрушении минералов следует рассматривать с учетом ее влияния, во-первых, на скорость и сущность этого процесса, которые обусловлены структурно-энергетическими особенностями минералов, и, во-вторых, на изменения с температурой свойств жидкой фазы и растворенных в ней веществ.

Особенности разложения биотита и нефелина. Большая величина энергии решетки и прочность плоского тетраэдрического слоя обусловили и большую сопротивляемость биотита к кислотному разложению, причем интенсивность разрушения биотита оказалась примерно в 5 раз меньше нефелина. В изученном интервале температур разложение биотита происходило в условиях кислой среды с $pH < 4,0$, когда продукты разрушения остаются в растворимом состоянии. Влияние температуры сказалось для биотита не только в количественном росте процента разложения вследствие увеличения скорости реакции, но и в изменении соотношений переходящих в раствор элементов. С повышением температуры более всего возрастает доля выносимого в раствор кремнезема и менее

всего щелочей. Последние являются отражением типа связи этих элементов (преимущественно ковалентного для Si-O и ионного для K) и их энергии.

Механизм разрушения нефелина близок к процессу конгруэнтного растворения, его максимальное разрушение в кислой среде (до 2%) наблюдается уже при низких температурах (5-10°C). Высокая растворимость нефелина связана с большим процентом изоморфного замещения Si на Al и ведет к быстрой нейтрализации раствора кислот до pH=4,5-6,0, что вызывает процесс осаждения продуктов разрушения вследствие их гидролиза. В результате гидролиза происходит осаждение Al и частично Si из раствора с относительным обогащением осадка глиноземом. Температура способствовала и разрушению нефелина и гидролизу растворимых продуктов и их осаждению, в результате чего повышение температуры мало отразилось на проценте разложения этого минерала.

2. Изменение свойств реагентов с температурой. Вода, являясь наиболее слабым агентом разложения, при низких температурах выщелачивает из минералов главным образом катионы щелочных металлов и малые количества SiO₂ (десятые доли мг/л). Выше 40°C резко возрастает растворимость кремнезема и при 60-70°C в раствор переходят ощутимые количества Al (0,1-1 мг/л), что согласуется с экспериментами Ж. Педро (1971), по данным которого вынос Al из базальта водой при 20°C в 36 раз меньше, чем при 70°C.

В сравнении с водой гумусовые кислоты обладают более высокими агрессивными свойствами и в десятки-сотни раз сильнее разрушают горные породы и минералы, переводя в раствор все составные их компоненты. Гумусовые кислоты подзолистых почв (горизонт Bh) при температурах ниже 20°C несколько более активны в отношении выноса из минералов Al, Fe и Ti, чем гумусовые кислоты красноземов. Быстрое насыщение почв элементами приводит к совместной коагуляции гумусовых кислот с полутораокисями уже в нижнем иллювиальном горизонте Bh подзолистых почв, что ограничивает дальнейшее поступление этих веществ в нижележащие материнские породы.

Меньшая активность гумусовых кислот краснозема при температурах 10-40°C, более высокий промывной режим из-за обилия выпадающих осадков позволяют этим кислотам проникать на большую глубину и вовлекать в сферу своего воздействия более мощную толщу пород.

Огромный растительный опад и обилие влаги в тропиках и субтропиках приводят к образованию большого количества подвижных низкоконденсированных форм фульвокислот и постоянному поступлению их в нижележащие породы в течение всего года.

При повышенных температурах возрастает способность природных органических кислот к комплексообразованию, вследствие увеличения их диссоциации, степени дисперсности и разрыва межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей, освобождающих

некоторые функциональные группы для взаимодействия с минеральным веществом. Наиболее сильными комплексообразующими свойствами обладают гуминовые и шавелевая кислоты при температуре выше 20°С.

Таким образом, в изложенных выше фактах могут найти объяснение некоторые особенности процессов выветривания, перераспределения, накопления и выноса таких элементов, как алюминий, железо и других, протекающих с участием почвенных органических кислот в разных климатических поясах в верхних зонах кор и при формировании латеритных панцирей, наблюдаемых, например, на нефелиновых сиенитах Арканзаса и Гвинейской Республики.

Глава 5

РОЛЬ pH И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В ВЫНОСЕ АЛЮМИНИЯ В РАСТВОР ПРИ РАЗРУШЕНИИ МИНЕРАЛОВ

В настоящее время можно считать установленным, что природные почвенные органические кислоты способны разрушать многие породы и минералы и глубоко преобразовывать минеральный состав этих почв и нижележащих материнских пород.

Несмотря на то, что большинство исследователей не отрицает важной роли органических веществ и биохимических процессов при выветривании пород и минералов, в геологической литературе чаще используются классические данные по растворимости окисных и гидроокисных соединений алюминия в минеральных средах в зависимости от pH, поскольку эти данные проверены и подтверждены многими авторами, а растворимость основных пороодообразующих элементов в присутствии органических веществ до конца не выяснена.

До сих пор в литературе очень мало сведений о содержании органических веществ в растворах, циркулирующих по профилю коры выветривания.

Отмечено, что низкие значения pH, обусловленные присутствием в растворе свободных гумусовых и других органических кислот, наблюдаются главным образом в пределах почвенного профиля кислых почв или в местах образования гидроморфных, глеевых тропических и субтропических почв. В обычных же условиях большинство природных вод имеет значение pH от 4 до 10 (Лоугнез, 1964), причем большая часть вод показывает слабокислую или нейтральную реакцию (pH=5-8). На основании этих величин зачастую высказываются соображения об отсутствии в таких растворах ощутимых количеств свободных органических кислот или о значительном снижении их активности вследствие нейтрализации. Известно, что интервалу pH, равному 5-8 в соответствии с установленными классическими представлениями, отвечает минимальная растворимость окислов Al, Ti, окисного железа, на основании чего был сделан вывод о крайне низкой подвижности окислов Al и Ti (Бушинский, 1966 и др.).

Детальные исследования последних лет (Лисицина, 1969; Черняховский, 1968) многих разрезов кор выветривания, формирующихся в областях влажного тропического и субтропического климатов, убедительно свидетельствуют о значительной подвижности Al, причем отмечено, что наибольшее количество веществ, в том числе и Al теряется в "начальный" этап развития коры. По данным

А.Г. Черняховского (1968), в коре на андезитобазальтах Верхнего парка Батумского ботанического сада общие потери вещества доходят до 50% от исходного количества в материнской породе, которая теряет с 1 км² площади при мощности аллювиального покрова в 1 м² до 200 тыс. т Al₂O₃, 7 тыс. т TiO₂, 42 тыс. т железа и 817 тыс. т кремния. Цифры того же порядка получены автором и для других разрезов коры выветривания Западного Закавказья.

Многие исследователи отмечают следы передвижения алюминия в пределах самой коры выветривания и перераспределения его в различных зонах (Михайлов, 1957; Куземкина, 1965; Никитина, 1968; Богатырев, 1970 и др.). Подобные наблюдения невозможно объяснить, исходя только из представлений о малой величине растворимости гидроокисных соединений алюминия и его химической подвижности в пределах pH от 4 до 9. Произведение растворимости гидроокиси алюминия по данным химиков колеблется от $6 \cdot 10^{-32}$ до $2 \cdot 10^{-34}$ (Некрасов, 1967).

Следует согласиться с тем, что в определенных условиях Al становится подвижным в слабокислых, нейтральных и слабощелочных средах, образуя растворимые соединения, к числу которых можно отнести соединения с фульво- и гуминовыми кислотами, а также с низкомолекулярными типа шавелевой, оксикарбоновых кислот (винная, лимонная, яблочная).

Детальные исследования Н.В. Сапрыкиной (1963) по изучению химического состава поверхностных и грунтовых вод, а также поровых растворов, непосредственно связанных с красноцветной корой выветривания Батумского побережья, показали присутствие алюминия в грунтовых водах (pH=4,25-7,2) — в количествах от 0,26 до 2,65 мг/л Al₂O₃ независимо от pH. Содержание гумуса составляло от 2,10 до 8,55 мг/л. Хотя прямой зависимости между содержанием Al₂O₃ и гумуса не наблюдалось, автор отмечает более энергичный вынос Al во влажные периоды, т.е. когда усиливаются процессы разложения растительных остатков и формирование в почвах подвижных органических соединений. Поровые воды (pH=5,1-6,0) также содержали Al₂O₃ в количестве от 0,45 до 3,88 мг/л. Повышенное содержание алюминия автор объясняет комплексобразованием его с органическим веществом.

Многими исследователями (Щербина, 1956; Перельман, 1965, 1968; Schatz, 1954 а,б, 1956 и др.) установлено, что комплексные соединения катионов способны переводить в раствор труднорастворимые соединения и играть значительную роль в переносе растворимых веществ в зоне гипергенеза. В одной из работ В.В. Щербины (1962) высказана мысль о том, что комплексные соединения в миграции химических элементов играют значительно большую роль, чем это недавно представляли, и что для Al, Fe, Ti, ниобия и других элементов важной формой переноса в зоне гипергенеза во влажном климате с мощным развитием растительности и поч-

венного покрова, а часто и с заболоченностью являются растворимые комплексные соединения с почвенными кислотами.

Различными авторами показано, что растворение и разрушение многих минералов в природных условиях обязано главным образом процессам "хелатизации" с продуктами жизнедеятельности организмов (Mandel et al., 1953; Jackson, Scheman, 1953; Jackson, Swindel, 1956; Schatz, 1954 а, б, 1956, 1963; Цюрупа, 1973). Этот процесс А. Шац считал главным фактором биохимического выветривания; он выделил хелатизацию в самостоятельный, весьма важный фактор выветривания, качественно отличающийся от простого химического растворения минералов органическими кислотами.

К числу активных природных хелатизаторов относятся также специфические почвенные кислоты (гуминовые и фульвокислоты), низкомолекулярные амино-, окси- и фенолкарбоновые кислоты, танины, уроновые кислоты, полисахариды, дубильные вещества, полифенолы, катехины и пирокатехины и многие соединения, выделяемые корневой системой растений, грибами и лишайниками (Кононова, 1963; Пономарева, 1964; Манская, Дроздова, 1964).

Из работ советских и зарубежных исследователей, изучавших почвы тропических и субтропических областей (Фридланд, 1964; Ромашкевич, 1966; Зонн, 1970; Prescott, Pendleton, 1952; Mohr, van Baren, 1954; Finck, 1963 и др.) известно, что большая часть почв влажных тропиков и субтропиков формируется в условиях преимущественно кислой среды с $pH = 3,0-5,5$ (тропические ферралитные псевдоподзолы, глеевые почвы, красные ферралитные и краснобурые почвы тропических лесов и саванн, желтые кварцево-аллитные почвы), и слабокислой и нейтральной с $pH = 6,0-7,5$ (красные ферралитно-кальциевые, красные фирритные почвы). Некоторые типы почв формируются в нейтральной и слабощелочной среде (бурые лесные ферритно-магниево-субтропические почвы), pH тропических глеевых гидроморфных почв приморских областей достигает $8,5-9,5$ (Зонн, 1970).

Количественно в составе гумуса многих кислых и нейтральных почв тропических и субтропических областей преобладают фульвокислоты, а в периоды переувлажнения и продукты промежуточного разложения органических остатков растительного и животного происхождения. Поэтому из нижних горизонтов почвы в подстилающие материнские породы могут проникать растворы, содержащие эти подвижные формы органического вещества с различными значениями pH .

Чтобы выяснить какому фактору принадлежит ведущая роль в разрушении пород и мобилизации Al - процессу комплексообразования (хелатизации) или концентрации H^+ ионов, насколько велика агрессивность растворов органических кислот при разных pH и каково при этом поведение Al , - был поставлен небольшой эксперимент.

В этом эксперименте была задана постоянная концентрация аглиона (лиганда) и разные значения pH для того, чтобы оценить на этом фоне влияние кислотно-основных условий на извлечение Al из минералов и поведение его в растворе.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Экспериментальная работа была проведена с двумя минералами — чистым нефелином и крипто-микрористаллическим гиббситом (Аркылыкское месторождение Казахстана). Данные минералы выбраны потому, что, как известно, по нефелиновым сиенитам в природе часто образуются прекрасные латеритные бокситы, примером которых могут служить Арканзасские и Гвинейские бокситы (острова Лос). Химический состав минералов приведен в табл. 41.

В опытах была использована крупная фракция минералов (0,25–0,35 мм), чтобы не осложнять процесс химического взаимодействия в системе минерал — раствор процессами, свойственными высокодисперсным системам (проявление сорбционных свойств).

В качестве хелатизаторов использованы шавелевая кислота и природные фульвокислоты из субтропической красноземной почвы Батумского ботанического сада. Концентрация кислот 0,005 н. определялась методом потенциометрического титрования до pH 8,2. Точка эквивалентности установлена с помощью дифференциальных кривых потенциометрического титрования и лежит в пределах pH 8,0–8,4, а по расчету для шавелевой кислоты — при pH 8,2.

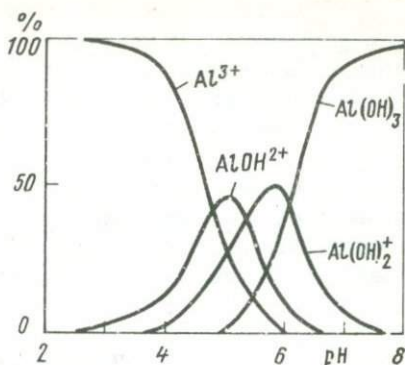
Для сравнения была использована дважды перегнанная вода, освобожденная от растворенной в ней углекислоты путем пропускания через нее в течение 5–6 часов острого пара в полиэтиленовом сосуде. На такой же воде приготавливались растворы вышеупомянутых кислот.

Таблица 41

Химический состав минералов в %

Окислы	Гиббсит	Нефелин
SiO ₂	0,57	44,26
Al ₂ O ₃	64,39	33,09
Fe ₂ O ₃	0,26	0,45
TiO ₂	0,09	Следы
CaO	Не обн.	Не обн.
MgO	"	"
Na ₂ O	"	15,48%
K ₂ O	"	6,02%
H ₂ O ⁻	Нет	0,40%
H ₂ O ⁺	34,47	Нет
Сумма	99,78	99,70

Фиг. 11. Распределение гидроокислов алюминия в зависимости от pH (по данным В.А. Назаренко и Е.М. Невской, 1969)



Необходимое значение pH раствора кислоты задавалось путем нейтрализации определенного и всегда одинакового объема исходной кислоты, рассчитанным и проверенным на опыте 0,1 н. раствором едкого натра. Раствор едкого натра без кремнекислоты приготавливался из металлического натрия при растворении его в дважды дистиллированной воде, освобожденной предварительно от углекислоты. После этой операции раствор в колбе доводился до метки очень малым объемом воды, и после перемешивания снова измерялось pH.

Катион натрия для нейтрализации кислот был выбран нами по соображениям наибольшей распространенности его в поверхностных водах и породах и высокой подвижности и растворимости в воде солей натрия.

Все опыты были поставлены при комнатной температуре (20–22 °С), атмосферном давлении и в статических условиях. Время взаимодействия равно одним и пяти суткам.

Интервалы pH были взяты следующие: 3,0; 4,0; 5,0; 6,5; 8,0; 9,0; 10,0; 11,0. Эти интервалы pH были выбраны в соответствии с растворимостью гидроокисных соединений Al и кривой распределения его ионов в растворе (Назаренко, Невская, 1969, фиг. 11).

Средний интервал pH 6,5 взят потому, что освобожденная от CO_2 бидистиллированная вода чаще всего имела значение pH 6,5–6,7, а иногда 6,9–7,0, но сохранить величину pH 7,0 в течение двух–пяти суток не всегда удавалось.

Работа проводилась в плотно закрытой полиэтиленовой посуде, для избежания ошибок в определении кремнекислоты и других выщелачиваемых из стекла элементов, с 4-х кратным перемешиванием вручную по одному часу в сутки. Т:Ж = 1:100.

Определение Si и Al проводилось колориметрическими методами, описанными в предыдущей главе, сразу же после отфильтровывания раствора и остаточной минеральной массы через мембранные ультрафильтры № 3. Чувствительность данных методов была 0,01 мг/л. Анализ Al проводился после предварительного сжигания органического вещества в платиновых тиглях при температуре 450–500 °С. Содержание K и Na определялось методами пламенной фотометрии.

Естественно, что столь кратковременное взаимодействие минерала с раствором не позволяет говорить об окончательном установлении равновесия в системе минерал - раствор. Следовательно, полученные цифровые данные отнюдь не являются величинами растворимости, такой задачи авторы себе и не ставили. Тем не менее сравнение данных эксперимента, полученных для двух разных минералов в одинаковых условиях опыта одновременно за один и тот же промежуток времени, позволяет охарактеризовать направленность и скорость химического взаимодействия в системе минерал - раствор в заданных условиях эксперимента.

Основные результаты эксперимента

Взаимодействие в системе минерал - вода при разных рН

Чтобы получить необходимое значение рН дважды перегнанной безуглекислой воды, к ней по каплям добавлялись 0,1-0,01 н. растворы серной кислоты или едкого натра до требуемой величины рН. При всех значениях рН ставились холостые опыты без минерала.

Как и следовало ожидать, в интервале исходных значений рН от 5 до 8-9, соответствующих минимальной растворимости гидроокиси Al, он в растворах нами не был обнаружен (чувствительность альберонового метода равна 0,01 мг/л Al_2O_3). Следы Al появляются в растворе при значении рН 5-4 и 10 (табл. 42). Далее с ростом рН до 11 и увеличением концентрации натрия в растворе (до 39 мг/л) Al переходит в раствор в количестве до 0,5 мг/л Al_2O_3 . Растворение его в более кислой среде идет гораздо интенсивнее - до 2,8 мг/л Al_2O_3 . При рН 8-9 в наших опытах Al не найден, возможно, по причине недостаточного времени взаимодействий или крупных размеров частиц взятого минерала.

Несмотря на малое содержание кремния в исходном гибbsite ($SiO_2 = 0,57\%$), в изученном интервале рН в растворах обнаружен SiO_2 в количествах от 0,09 до 0,3 мг/л (данные за вычетом холостых проб), что свидетельствует о доступной легкорастворимой форме его нахождения в гибbsite.

При разрушении нефелина водой Al не обнаружен в растворе только при рН 6,5. Начиная с рН 8,0, где появляются его следы, и выше (рН 9-11) содержание Al_2O_3 растет от сотых до десятых долей мг/л, параллельно с одновременным увеличением в растворе концентрации калия. Процент выхода K в раствор от исходного содержания в минерале выше, чем Al и Si, что может быть связано с реакцией обмена его с ионом Na, находящимся в растворе. При снижении рН в кислой области до 4,0 отмечены следы Al, а при исходном рН 3,0 количество его возрастает сразу до 7,0 мг/л.

В слабокислых растворах (рН 6,5-4,0) выход SiO_2 из нефелина в раствор в 2-3 раза выше, чем в щелочных, хотя по абсолют-

Таблица 42

Результаты взаимодействия в системе минерал - вода + $H_2SO_4 + NaOH$ (1 сутки; $t = 20-22^{\circ}$; Т:Ж=1:100)

Исходный раствор		Гипбсит			Нефелин				
рН раствора	Na, мг/л	рН раствора после опыта	содержание элементов в растворе		рН раствора после опыта	содержание элементов в растворе			
			SiO ₂ , мг/л	Al ₂ O ₃ , мг/л, % от исх.содерж.		SiO ₂ , мг/л, %	Al ₂ O ₃ , мг/л, %	K ₂ O, мг/л, %	SiO ₂ :Al ₂ O ₃ (в исходном минерале 2,27)
3,0	0	3,25	0,30	$\frac{2,78}{0,04}$	4,40	$\frac{10,8}{0,24}$	$\frac{7,0}{0,21}$	$\frac{2,22}{0,37}$	2,62
4,0	0	4,80	0,15	Следы	5,35	$\frac{0,57}{0,013}$	Следы	$\frac{0,43}{0,07}$	-
5,0	0	5,70	0,15	"	5,80	$\frac{0,43}{0,009}$	"	$\frac{0,33}{0,06}$	-
6,5	0	6,25	0,15	Не обн.	6,50	$\frac{0,28}{0,006}$	Не обн.	$\frac{0,31}{0,05}$	-
8,0	2,82	6,95	0,16	"	6,50	$\frac{0,11}{0,003}$	Следы	$\frac{0,40}{0,07}$	-
9,0	6,00	7,40	0,15	"	8,60	$\frac{0,16}{0,004}$	до 0,02	$\frac{0,40}{0,07}$	-
10,0	11,67	7,65	0,09	Следы	8,70	$\frac{0,16}{0,004}$	0,04	$\frac{0,48}{0,08}$	-
11,0	29,38	10,20	0,09	$\frac{0,54}{0,008}$	8,45	$\frac{0,19}{0,004}$	$\frac{0,36}{0,011}$	$\frac{0,75}{0,12}$	0,90

ному количеству составляет всего 0,6 мг/л. Лишь в сильно кислых средах с pH меньше 4,0 резко увеличивается содержание SiO_2 в растворе, что указывает на массовый распад кремнеалюмокислородного каркаса.

Описанное выше поведение калия, алюминия и кремния, трех основных элементов структуры нефелина (натрий здесь и в дальнейшем исключен из рассмотрения, поскольку он вводился в растворы для создания pH и поэтому расчет его по разности на фоне больших количеств вносит большую ошибку) свидетельствует о существовании у нефелина достаточно высокой энергии активации, несмотря на непрочность структуры и легкую его разрушаемость в более кислых средах. Отсюда следует, что энергии ионов водорода в минеральных средах с концентрацией $[\text{H}^+] = 10^{-5} - 10^{-8}$ недостаточно для преодоления энергии активации нефелина. Это согласуется с нашими прежними наблюдениями по взаимодействию нефелина с водой при разных температурах, когда заметное его разрушение наступало только при температурах выше 40°C.

В пределах 5–40°C содержание SiO_2 в растворах изменялось от 0,17 до 0,57 мг/л, что по количеству соответствует тому, которое получено в интервале pH 8,0–4,0.

Несколько заниженные величины pH после опыта в интервале от 8 до 10 возможно связаны с частичным поглощением CO_2 воздуха во время фильтрования. Может быть вернее было бы определять pH суспензии, а не раствора, как было сделано в предыдущих опытах.

Взаимодействие в системе минерал – раствор 0,005 н. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{NaOH}$

Взаимодействие с гиббситом и нефелином растворов шавелевой кислоты, нейтрализованных до заданных значений pH и имеющих одинаковую концентрацию аниона, резко отличается от взаимодействия их с водой. Результаты эксперимента, данные в табл. 43, следующие.

В системе гиббсит – $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{NaOH}$ алюминий присутствует в жидкой фазе после опыта в более широком интервале pH (3,0–6,5), чем в случае с водой. С повышением pH до 8–9 он исчезает из раствора и снова его следы появляются при pH 10, возрастая к pH 11 до 0,66 мг/л Al_2O_3 . Таким образом, поведение Al в растворе шавелевой кислоты после разложения гиббсита в интервале pH 8–11 совершенно аналогично его поведению в водных растворах, несмотря на присутствие органического аниона в виде его соли с натрием. Этот результат указывает на тот факт, что в данных условиях комплексное соединение Al с оксалатом натрия либо совсем не образуется, либо произведение растворимости гидроокиси алюминия меньше константы устойчивости оксалатного комплекса.

Еще одним из возможных объяснений может быть то обстоятельство, что в данном интервале pH 8–9 оксалат Na является хорошим

Таблица 43

Результаты взаимодействия в системе минерал - 0,005 н. $H_2C_2O_4 + NaOH$ (1 сутки, $t = 20-22^\circ C$, Т:Ж - 1:100)

Исходный раствор		Гипбсит			Нефелин				
рН раствора	Na, мг/л	рН раствора после опыта	содержание элементов в растворе		рН раствора после опыта	содержание элементов в растворе			
			SiO ₂ , мг/л,	Al ₂ O ₃ , мг/л, % от исх.содерж.		SiO ₂ , мг/л, %	Al ₂ O ₃ , мг/л, %	K ₂ O, мг/л, %	SiO ₂ : Al ₂ O ₃ (в исходном минерале 2,27)
3,20	18,15	3,30	0,37	$\frac{7,50}{0,117}$	6,35	$\frac{45,38}{1,03}$	$\frac{33,17}{1,00}$	$\frac{5,96}{0,99}$	2,22
4,0	21,50	4,35	0,25	$\frac{3,94}{0,061}$	6,65	$\frac{22,25}{0,50}$	$\frac{16,50}{0,50}$	$\frac{3,34}{0,56}$	2,32
5,0	27,22	5,20	0,25	$\frac{1,53}{0,007}$	7,0	$\frac{4,95}{0,11}$	$\frac{3,63}{0,11}$	$\frac{1,29}{0,21}$	2,31
6,5	42,30	7,65	0,15	$\frac{0,25}{0,004}$	6,55	$\frac{2,88}{0,07}$	$\frac{2,97}{0,09}$	$\frac{1,90}{0,32}$	1,65
8,0	42,46	7,20	0,20	Не обн.	6,70	$\frac{2,75}{0,06}$	$\frac{2,78}{0,08}$	$\frac{1,45}{0,24}$	1,68
9,0	43,27	7,80	0,17	" "	7,80	$\frac{0,25}{0,006}$	$\frac{0,88}{0,03}$	$\frac{1,05}{0,74}$	0,49
10,0	45,80	8,10	0,22	Следы	10,10	$\frac{0,55}{0,01}$	$\frac{0,97}{0,03}$	$\frac{0,90}{0,15}$	0,97
11,0	48,85	9,85	0,35	$\frac{0,66}{0,010}$	10,82	$\frac{0,75}{0,02}$	$\frac{0,97}{0,03}$	$\frac{0,90}{0,15}$	1,31

коагулятором высокодисперсных и коллоидных гидроокисей поливалентных металлов. Возможность такого процесса доказана экспериментально (Вишняков, Рабинович, 1935) при обработке высокодисперсной суспензии (фракция 0,5–5 μ) бобовой железной руды оксалатом натрия.

Принимая во внимание, что некоторые свойства гидроокиси Al близки к свойствам гидроокиси трехвалентного железа и учитывая тот факт, что Al, являясь р-элементом, проявляет меньшую склонность к реакциям комплексообразования, чем Fe, которое образует более устойчивые по сравнению с ним комплексные соединения), наиболее вероятным объяснением отсутствия Al в растворе при взаимодействии гиббсита с оксалатом Na нам кажется проявление коагулирующих свойств последнего по отношению к гиббситу.

Кроме того, из химии комплексных соединений известно, что оксалаты щелочных металлов могут образовывать растворимые комплексные соединения с многими элементами, присутствующими в растворе. Следовательно, дело здесь не в комплексных свойствах оксалат-иона (лиганд), а в отсутствии в растворе растворимых соединений Al, а также в малой растворимости гиббсита при этих величинах рН.

Начиная с рН 6,5 наблюдается увеличение концентрации Al в растворе от 0,25 до 7,5 мг/л при рН 3. Al переходит здесь в истинно-растворимое соединение.

Метод электрофореза на бумаге показал, что Al присутствует в растворе в виде комплексных анионов, состав которых может, вероятно, изменяться в зависимости от рН по содержанию в нем воды и количеству OH⁻ ионов в координационной сфере алюминия.

Количество SiO₂ в растворе при рН 3–11 того же порядка, какой наблюдался при взаимодействии с водой с увеличением примерно в 2–3 раза в сильно щелочной области (0,17–0,3 мг/л).

В системе нефелин – H₂C₂O₄ + NaOH переход Al в раствор имел место во всем интервале рН от 3 до 11, причем выход из нефелина был в 2,5–4,5, а при рН 6,5 даже в 12 раз выше по сравнению с гиббситом (см. табл. 43). Алюминий в растворах присутствует в виде анионов. Эти данные подтверждают высказанные выше соображения о принципиальной возможности образования анионного комплекса Al с оксалатом натрия в щелочных условиях, и свидетельствуют о разной растворимости нефелина и гиббсита в средах, содержащих органические вещества. Это может помочь объяснить наблюдаемые природные факты и направленность процесса в сторону образования гиббсита при одновременном растворении нефелина в слабокислых, нейтральных и слабощелочных средах, например, в почвах и верхних зонах коры выветривания.

Минимальное количество Al (0,88 мг/л) обнаружено при исходном значении рН, равном 9,0. Этому количеству соответствует и минимум концентрации кремния в растворе (0,25 мг/л).

Если в щелочной области содержания Al и Si мало меняются с увеличением рН, то в кислой, начиная с рН 5 и ниже начинается

Таблица 44

Результаты взаимодействия в системе нефелин + 0,005 н. $H_2C_2O_4 + NaOH$

рН исходного раствора	рН раствора после опыта	1 сутки			5 суток			Изменение $SiO_2:Al_2O_3$, для 1-5 суток		
		содержание элементов в растворе			рН исходного раствора	рН раствора после опыта	содержание элементов в растворе			
		SiO_2 , мг/л	Al_2O_3 , мг/л	K_2O , мг/л			SiO_2 , мг/л		Al_2O_3 , мг/л	K_2O , мг/л
3,20	6,35	45,38	35,0	5,96	3,20	6,54	47,0	35,63	6,87	$\frac{2,22}{2,24}$
4,0	6,65	22,25	16,20	3,34	4,0	7,0	22,75	15,87	3,64	$\frac{2,32}{2,38}$
5,0	7,0	4,95	3,63	1,29	5,0	7,05	5,55	4,07	0,96	$\frac{2,31}{2,31}$
6,5	6,55	2,88	2,97	1,90	6,5	7,45	2,20	1,63	0,54	$\frac{1,65}{2,29}$
8,0	6,70	2,75	2,78	1,45	8,0	7,45	1,25	1,0	0,51	$\frac{1,68}{2,08}$
9,0	7,80	0,25	0,88	1,05	9,0	7,50	1,00	0,81	0,63	$\frac{0,49}{2,09}$
10,0	10,10	0,55	0,97	0,90	10,0	9,80	0,65	0,60	Не опр.	$\frac{0,97}{1,83}$
11,0	10,82	0,75	0,97	0,90	11,0	10,80	1,08	0,87	0,42	$\frac{1,31}{2,12}$

заметное растворение нефелина, на что указывает отношение SiO_2 : Al_2O_3 , и соотношения всех трех компонентов раствора, которые близки по величине к их отношению в исходном минерале.

При исходном pH 6,5 и выше состав раствора отличается от состава твердой фазы обогащением K и Al. Об этом свидетельствуют проценты выхода в раствор всех элементов и уменьшение отношения SiO_2 : Al_2O_3 в растворе по сравнению с твердой фазой. Хотя мы не знаем, как шел процесс с самого начала, но, учитывая свойства кремнекислоты в растворе и ее относительно высокую растворимость (100–120 мг/л SiO_2 для аморфного кремнезема), можно почти с полной уверенностью говорить о том, что наиболее неустойчивым элементом алюмокремнекислородного каркаса в структуре нефелина являются алюмо-кислородные связи, разрушение которых в щелочной среде осуществляется за счет образования растворимого соединения алюминия с оксалат-ионом. Наиболее убедительное проявление этого процесса наблюдается при pH 8–9, соответствующих отсутствию в растворе свободных (недиссоциированных) карбоксильных групп и малой растворимости гиббсита.

В более кислых средах (pH 6,5 и ниже) к процессу разрушения минералов за счет образования растворимого комплексного соединения присоединяется действие энергичного для разрушения фактора – присутствие свободных водородных ионов в растворах. Однако с увеличением кислотности возможно и возрастание процесса комплексообразования. Последнее подтверждается тем, что большие количества Al в виде анионных форм способны удерживаться в растворах в течение многих дней при pH 5–6,5–7,0, т.е. в области максимального гидролиза и осаждения Al из раствора.

Сравнение результатов, полученных при взаимодействии нефелина с растворами за сутки и за 5 суток, подтвердили наши данные по этому вопросу для температур до 70°С.

Из табл. 44 видно, что в нейтральных и слабощелочных средах через 5 суток произошло осаждение в одних случаях Al, Si и K, в других более щелочных – только Al и в меньшей степени K, тогда как количество кремния даже увеличилось. В связи с этим возросли отношения SiO_2 : Al_2O_3 в сторону увеличения в растворе доли кремнекислоты.

Эти наблюдения являются наглядным доказательством того, что при взаимодействии в системе свежий минерал – раствор одновременно происходят процессы растворения и осаждения, конечный результат которых определяется скоростью этих двух противоположно направленных процессов.

Качественный результат этих процессов зависит от свойств исходных соединений и продуктов реакции.

В этом явлении мы видим проявление общего закона природы – единства и борьбы противоположностей.

В этой системе в целом наблюдается та же картина, что и для шавелевой кислоты, хотя есть и существенные отличия, обусловленные различиями индивидуальных свойств этих органических соединений. В структуре фульвокислот кроме карбоксильных групп, аналогичных COOH -группам шавелевой кислоты, есть и другие функциональные группы, в частности, оксигруппы спиртовых и фенольных гидроксидов и амино-группы. Шавелевая и фульвокислоты по-разному титруются щелочью. На фиг. 12 приведены их кривые титрования, которые имеют разный вид. Кривая титрования шавелевой кислоты по внешнему виду больше похожа на кривую серной кислоты, тогда как форма кривой титрования фульвокислоты имеет вид кривой, характерной для более слабых многоосновных кислот. Основные отличия рассматриваемой системы от системы со шавелевой кислотой следующие.

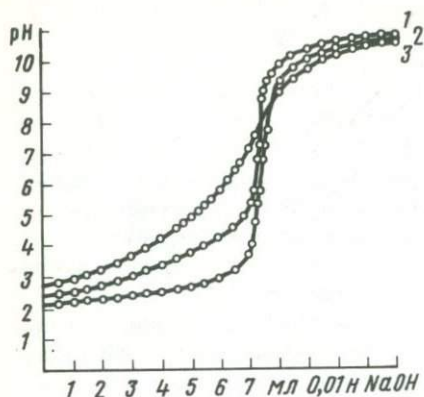
1. Гиббсит растворим во всем интервале исходных значений pH от 3,0 до 11,0 с минимумом выхода Al в раствор при pH 8,0.

2. В системе с гиббситом наблюдаются меньшие содержания Al в растворах для кислой области (табл. 45) по сравнению со шавелевой кислотой, особенно при pH 3–5, где оно ниже в 2–5 раз, что можно объяснить при наличии одинаковой концентрации карбоксильных групп в растворе разным характером их диссоциации и образованием в этих условиях фульватного комплекса Al иного состава и с меньшей растворимостью. Это хорошо увязывается с данными Е.И. Соколовой по осаждению Al в присутствии фульвокислот краснозема, которые показали наличие минимума растворимости Al при pH 4,0. Кроме того, комплексы Al со шавелевой и фульвокислотами, очевидно, должны отличаться по строению и константам устойчивости, как и сами кислоты по константам диссоциации.

3. Присутствие Al в средах с pH 5–9 в количествах 0,4–0,8 мг/л свидетельствует о наличии пептизирующих свойств раствора фульвокислота + NaOH и образовании комплексного соединения, устойчивого в широком интервале pH.

Резкое возрастание содержания Al в сильно щелочной среде при pH 11 до 3,6 мг/л позволяет предположить участие в образовании комплексов Al фенольных или спиртовых гидроксильных групп, отщепление водорода которых осуществляется у более изученных фенол-содержащих соединений при pH 10 и выше. Здесь появляется дополнительная возможность для химического взаимодействия. Кроме того, возможно, что фульватные комплексы в сильно щелочных средах более растворимы, чем в кислых.

4. В системе нефелин — фульвокислота минимум растворимости его приходится на pH 8, как и у гиббсита. Тоже следует сказать о содержании в растворе Al, Si, K. В щелочной области резких отличий от шавелевой кислоты нет. Однако, в средах с pH 4–5 наблюдается более интенсивное (в 1,5–3 раза) растворение нефелина



Фиг. 12. Кривые титрования 0,005 н. кислот 0,01 н. NaOH
 1 - щавелевая кислота;
 2 - серная кислота; 3 - фульвокислота (краснозем А₁)

на, чем в растворах щавелевой кислоты, что связано с разными константами диссоциации этих кислот, это видно на кривых титрования (см. фиг. 12). В растворе, pH которого после опыта соответствует началу интенсивного гидролиза, максимальное содержание Al составляет 34 мг/л.

Высокая степень агрессивности фульвокислот при pH 5,0 имеет большое значение для природных процессов в почвах и в верхних горизонтах коры выветривания. По сравнению с составом минерала, растворы в нейтральных и щелочных средах обогащены Al, который представлен главным образом в виде анионов.

5. В процессе химического взаимодействия гиббсита с фульвокислотами адсорбция органического вещества на минерале отсутствует. Все значения концентраций органического углерода в растворе колеблются в пределах допустимой ошибки спектрофотометрического метода. При взаимодействии фульвокислот с нефелином намечается небольшое осаждение органического вещества в количестве 8-16% от его исходного содержания, что связано, видимо, с ограниченной растворимостью продуктов разложения нефелина с одной из фракций фульвокислот, представляющих собою смесь близких по составу соединений. При взаимодействии гиббсита с растворами щавелевой и фульвокислот увеличивается количество высокодисперсных фракций гиббсита, свидетельствующее о наличии диспергирующих свойств у этих соединений.

Нами изложены экспериментальные данные по взаимодействию минералов с органическим веществом в течение короткого промежутка времени. В природных условиях в зависимости от скорости дренажа время взаимодействия в системе минерал - раствор сильно увеличивается, причем по пути вниз по профилю такие растворы будут встречать все больше свежей породы. Интересно знать, каков эффект такого процесса в течение более продолжительного времени?

Не имея собственных данных для ответа на этот вопрос, попытаемся показать направление процесса, используя результаты эксперимента, проведенного В.В. Пономаревой и А.И. Рагим-Заде (1969)

Таблица 45

Результаты взаимодействия в системе минерал - 0,005 н. фульвокислота (краснозем А₁)NaOH (1 сутки,
t = 20-22°C, Т:Ж=1:100)

Исходный раствор		Гипбсит				Нефелин					
рН	Na, мг/л	рН рас- твора после опыта	содержание элементов в растворе			рН рас- твора после опыта	содержание элементов в растворе				
			SiO ₂ , мг/л	Al ₂ O ₃ , мг/л, % от исх. содерж.	C _{орг.} мг/л (227,0 в исх. растворе)		SiO ₂ , мг/л, % от исх. содерж.	Al ₂ O ₃ , мг/л, %	K ₂ O, мг/л, %	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	C _{орг.} мг/л (277,0 в исходном растворе)
2,87	0,2	2,90	0,53	$\frac{1,50}{0,023}$	278,5	3,90	$\frac{66,51}{1,50}$	$\frac{34,38}{1,04}$	$\frac{9,64}{1,60}$	3,29	230,7
4,0	21,67	4,26	0,15	$\frac{1,58}{0,025}$	276,9	5,35	$\frac{25,0}{0,42}$	$\frac{20,0}{0,61}$	$\frac{2,59}{0,43}$	2,12	256,5
5,0	27,22	5,10	0,25	$\frac{0,66}{0,011}$	275,2	5,85	$\frac{12,50}{0,28}$	$\frac{9,88}{0,30}$	$\frac{1,66}{0,28}$	2,15	239,6
6,5	38,33	6,90	Не обн.	$\frac{0,78}{0,012}$	276,9	7,15	$\frac{2,13}{0,048}$	$\frac{2,32}{0,07}$	$\frac{1,75}{0,29}$	1,54	240,4
8,0	46,36	7,95	"	$\frac{0,44}{0,007}$	280,1	7,95	$\frac{0,19}{0,004}$	$\frac{0,27}{0,01}$	$\frac{0,69}{0,12}$	1,23	229,9
9,0	47,27	8,75	0,25	$\frac{0,69}{0,011}$	259,0	8,70	$\frac{0,87}{0,02}$	$\frac{0,79}{0,02}$	$\frac{0,75}{0,13}$	1,87	241,2
11,0	63,75	10,55	0,58	$\frac{3,62}{0,056}$	278,5	10,50	$\frac{0,69}{0,02}$	$\frac{1,18}{0,04}$	$\frac{0,69}{0,12}$	1,0	231,5

по разложению минералов фульвокислотами Вн горизонта подзола, нейтрализованными аммиаком и гидроокисью кальция до pH 7, в течение 200 дней (табл. 46). Полученные данные указывают на огромный эффект этого взаимодействия в условиях нейтральной среды (pH 7) в случае нейтрализации фульвокислот аммиаком и на возможность присутствия от 4 до 36,5 мг/л Al_2O_3 в растворах при высоком содержании в них SiO_2 . Этот эффект снижается при воздействии на минералы фульватов кальция при тех же условиях. Например, количество Al в растворе падает при разрушении нефелина примерно в два раза (16,2 вместо 36,5 мг/л).

Авторы отмечают, что активнее разрушение минералов фульватами Са идет только пять дней, а фульватами аммония в течение 100 дней.

Интересным является тот факт, что при воздействии фульватов Са на минералы, содержащие в своем составе ион Са, алюминий в растворах не обнаруживается, хотя минерал разрушается, что подтверждается выходом в раствор Si, Mg, K и даже Fe.

Подобное поведение Al можно объяснить сильным коагулирующим влиянием иона Са на фульватный комплекс Al в растворе, чем часто пользуются при разделении фульвокислот на их фракции, выделяя в осадок в виде комплексных солей апокреновую кислоту и оставляя в растворах растворимые соединения креновой кислоты. Эти кислоты были выделены в 1839 г. Берцелиусом из источника и названы осадочно-ключевой и ключевой.

Подводя итоги по изложенному выше материалу, можно отметить, что количество мобилизуемого в растворы Al зависит, с одной стороны, от структурных особенностей минерала, а с другой — от природы pH агента выветривания. Последний определяется не только величиной pH, но и своими индивидуальными свойствами, что хорошо видно на примере растворения гиббсита — одной из самых менеерастворимых форм гидроокиси Al.

Если проявление хелатирующих и растворяющих свойств шавелевой кислоты, обуславливающих мобилизацию Al в раствор, наблюдается главным образом в кислой области ниже pH 7,0 (от 0,25 до 7,9 мг/л Al_2O_3 при уменьшении pH от 6,5 до 3,0), то проявление тех же свойств у фульвокислот краснозема наблюдается во всем интервале pH.

Эффективность перевода в раствор Al у фульвокислот по сравнению со шавелевой значительно меньше в кислой (0,17–1,5 мг/л) и большая в щелочной области (0,44–3,62 мг/л), где шавелевая кислота (в течение одних суток) почти не растворяет Al. Растворение нефелина в условиях pH 4–5 значительно больше в присутствии фульвокислот краснозема, чем в присутствии шавелевой кислоты при тех же значениях pH. Кроме того, как показано А.И. Рагим-Заде, степень агрессивности фульвокислот очень сильно зависит от вида насыщающего их основания, она резко снижается при наличии Са, особенно по отношению к тем минералам, в состав которых он входит. В таких случаях Al почти не переходит в растворы при взаимодействии с фульвокислотами (из Вн горизонта подзола).

Таблица 46

Результат взаимодействия минералов с фульвокислотами. (Вн-подзол), нейтрализованными аммиаком (Фк- NH_4) и гидроокисью кальция (Фк- Ca), рН 7,0, 200 дней (по данным Рагим-заде, 1969)

Минерал (фракция <0,1 мм)	Раствори- тель	Содержание компонентов в растворе, мг/л								Содер- жание Сорг в раст- воре, г/л
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Общая ми- нерализа- ция	
Монтморил- лонит	Фк- NH_4	33,0	19,0	2,3	35,5	0,0	-	-	89,8	0,35
	Фк- Ca	5,4	0,0	0,0	0,0	2,3	-	-	17,7	0,32
Биотит	Фк- NH_4	12,0	9,9	8,0	-	4,0	11,0	-	58,9	0,40
	Фк- Ca	17,4	0,0	5,3	-	3,5	12,0	-	42,2	0,33
Верми- кулит	Фк- NH_4	4,0	3,8	1,0	60,3	9,9	-	-	79,1	0,39
	Фк- Ca	3,0	0,0	0,3	0,0	11,5	-	-	14,8	0,33
Нефелин	Фк- NH_4	36,0	36,5	-	-	-	9,2	41,8	123,5	0,39
	Фк- Ca	22,0	16,2	-	-	-	5,0	14,0	57,2	0,33

Чтобы легче понять специфику и химизм взаимодействия органических кислот в разных условиях среды, остановимся на характеристике кислотно-основных свойств органических кислот.

В геологической литературе гораздо шире, чем в химической принято характеризовать кислотно-основные условия среды величиной рН, т.е. показателем активной концентрации водородных ионов. Для водных и разбавленных растворов сильных минеральных кислот активность ионов водорода равна их концентрации, вследствие почти полной диссоциации этих кислот, т.е. рН характеризует концентрацию ионов водорода (или кислоты).

В растворах слабых кислот, к числу которых относится большая часть органических кислот, часть водорода находится в недиссоциированном состоянии (или связанном). Поэтому рН в таких растворах характеризует не общую концентрацию водорода (кислоты), а его активность, т.е. ту часть от общей, которая находится в диссоциированном состоянии. Величина последней зависит от констан-

ты диссоциации
$$K_{\text{дисс}} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$
. Порядок величин этих констант

колеблется в широком пределе от 10^{-1} до 10^{-10} и меньше. Многоосновные органические кислоты диссоциируют в несколько ступеней и потому имеют несколько констант, характеризующих каждую ступень диссоциации. Общая константа таких кислот равна произведению этих констант $K_{\text{дисс.}} = K_1 \cdot K_2 \dots K_n$. Кислотно-основные свойства органических кислот как раз и определяются значениями констант всех ступеней диссоциации.

Например, шавелевая кислота, являясь двухосновной, имеет две константы $K_1 = 3,8 \cdot 10^{-2}$ и $K_2 = 6,1 \cdot 10^{-5}$ (Карпер, 1962). Она относится к числу сильных органических кислот. К сожалению, данных по константам диссоциации фульвокислот, выделенных из красных осадков, к моменту написания настоящей работы в литературе еще не было, а возможно, что эти кислоты являются смесью разных кислот, близких по своему составу.

Для сравнения кислотно-основных свойств использованных нами кислот, мы оттитровали по 15 мл 0,005 н. растворов этих кислот 0,01 н. раствором NaOH, не содержащим углекислоты. По полученным данным были построены кривые титрования, которые сильно отличались друг от друга, причем по внешнему их виду можно заключить, что фульвокислота является самой слабой, шавелевая занимает промежуточное положение между фульво- и серной кислотами, больше напоминая по виду кривой последнюю.

В процессе приготовления растворов фульво- и гуминовых кислот возник вопрос об эквивалентной точке, до которой следует титровать эти растворы щелочью, чтобы определить их концентрацию (общую концентрацию водорода кислоты), поскольку по внешнему виду кривой титрования, которая имеет очень пологую почти симметричную форму, нельзя точно сказать, где лежит эта точка. Чтобы установить эквивалентную точку, была построена дифференциальная

кривая для фульвокислоты (фиг. 13), по которой видно, что максимальное изменение $pH \left(\frac{\Delta pH}{\Delta V} \right)$, приходящееся на единицу объема прибавленной щелочи (самый большой пик на кривой), отвечает $pH = 8,4$. Такой максимальный скачок наблюдается обычно вблизи эквивалентной точки, когда все ионы водорода кислоты уже нейтрализованы щелочью (связаны в молекулы H_2O), и последующее прибавление первой же капли избытка ионов OH^- приводит к резкому увеличению pH . В связи с этим в дальнейшем при установлении концентрации кислоты титрование всегда вели до $pH 8,2-8,4$.

Сравнение дифференциальной кривой для фульвокислоты с таковыми для серной и шавелевой кислот (фиг. 14, 15) позволяет увидеть существенные отличия этой кривой как в кислой, так и в щелочной области, где отмечается еще один небольшой пик, характеризующий, по-видимому, конец титрования фенольного или спиртового гидроксила.

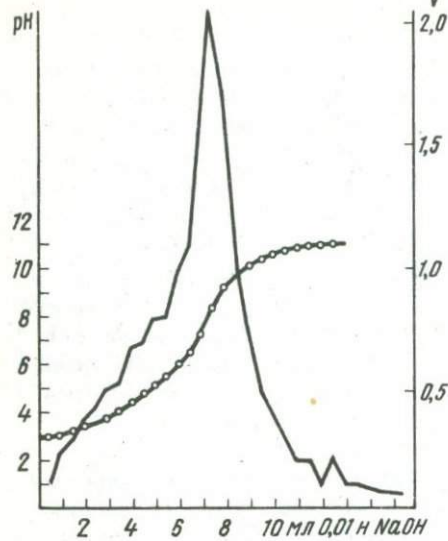
На фиг. 12 хорошо видно, что одному и тому же значению pH на кривых титрования соответствуют существенно разные количества щелочи, пошедшей на титрование, а в растворе остается неодинаковый запас неоттитрованного водорода кислоты. Теоретически концентрация неоттитрованной кислоты обратно пропорциональна кон-

станте диссоциации $[HA] = \frac{[H^+][A^-]}{K_{дисс}}$. Поэтому при одном и том же pH концентрация водорода недиссоциированной части кислоты тем больше, чем меньше значение K — константы диссоциации.

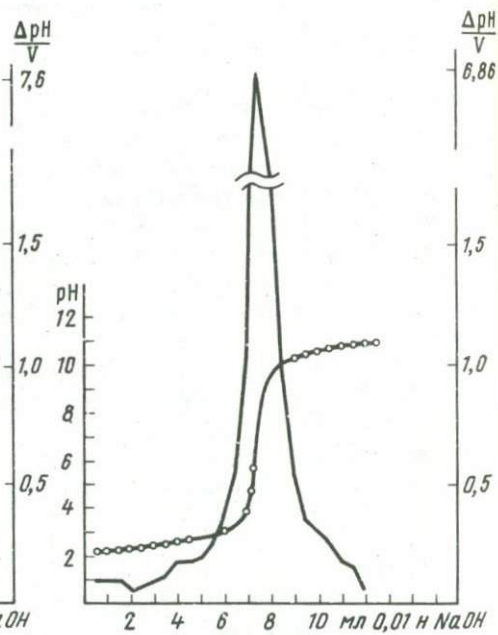
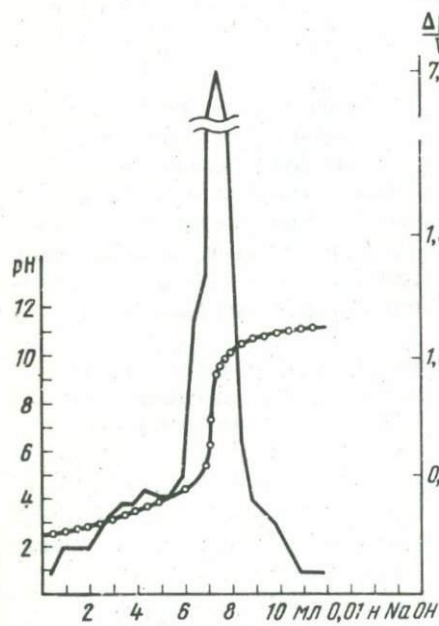
Не зная величины константы диссоциации фульвокислот, мы рассчитали по кривым титрования концентрацию водорода в растворе, связанного с недиссоциированной частью кислоты для разных значений pH . Непрореагировавшую со щелочью концентрацию кислоты выразили через нормальность и в процентах от первоначально взятой концентрации кислот (0,005 н.). Получились интересные показатели.

Из табл. 47 видно, что при нейтральном значении $pH = 7,0$, где все H^+ ионы серной кислоты оттитрованы и их концентрация равна концентрации H^+ ионов воды, т.е. 10^{-7} (0,0000001 н.), в растворе фульвокислоты осталось еще неоттитрованными 16,6% ионов водорода, концентрация которых в ее растворе в 6800 раз выше, чем в растворе серной кислоты, а в шавелевой — только 2,7% неоттитрованных ионов H^+ , с концентрацией выше в 513 раз. Легко видеть, что эта разница при снижении pH уменьшается сначала в 1000 и 520 раз ($pH=6$), а потом в 180 и 55,3 раза ($pH=5$), в 27 и 15,8 раза ($pH=4$) и т.д., для фульво- и шавелевой кислот соответственно по отношению к концентрации H^+ ионов серной кислоты. Таким образом, самый большой запас непрореагировавших ионов водорода, а следовательно, и количество функциональных карбоксильных групп, способных к химическому взаимодействию в слабых и нейтральных условиях, имеется в растворе фульвокислоты.

Фиг. 13. Дифференциальная кривая титрования 0,005 н. фульвокислоты (краснозем А₁) 0,01 н. NaOH



Фиг. 14. Дифференциальная кривая титрования 0,005 н. H₂C₂O₄ 0,01 н. NaOH



Фиг. 15. Дифференциальная кривая титрования 0,005 н. H₂SO₄ 0,01 н. NaOH

Таблица 47

Зависимость количества кислоты от pH при титровании 0,005 н. растворов 0,01 н. NaOH

pH кис лот	Концентрация непрореагировавших ионов водорода в растворе					
	серная кислота		шавелевая кислота		фульвокислота	
	нормальность	% от исходной концентрации кислоты	нормальность	% от исходной концентрации кислоты	нормальность	% от исходной концентрации кислоты
3	0,001 н.	20	0,00333 н.	67,6	0,00433 н.	86,6
4	0,0001 н.	2	0,00153 н.	30,6	0,0027 н.	63,3
5	0,00001 н.	0,2	0,000553 н.	10,6	0,0018 н.	36
6	0,000001 н.	0,02	0,000520 н.	4,0	0,001000 н.	20
7	0,0000001 н.	0,002	0,000513 н.	2,7	0,0006800 н.	16,6

Он превышает запас ионов водорода у шавелевой кислоты в 2–3 раза при pH 4–6.

Вот почему разрушение нефелина при этих pH фульвокислотой идет сильнее, чем при разрушении шавелевой и тем более водой в присутствии серной кислоты, при тех же значениях pH.

Существование минимума разрушения нефелина и гиббсита, который приходится в фульво- и шавелевой кислотах на pH 8 и 9 соответственно, можно также связать теперь с тем, что при этих значениях pH мы имеем в растворе практически минимальное количество непрореагировавших ионов водорода, которые принадлежат карбоксильным группам, являющимся наиболее активной частью этих соединений.

Высокая химическая активность ионов H^+ при взаимодействии с минералами объясняется легким притяжением к поверхностным атомам O, несущим избыток отрицательного заряда. Отсюда следует один важный вывод, что для оценки агрессивных свойств растворов, содержащих органические кислоты, недостаточно иметь данные только о величине pH раствора, необходимо знать также их концентрацию и кислотно-основные свойства этих соединений.

Еще более важный практический вывод можно сделать о том, что природные воды, поступающие в кору выветривания из почвенного профиля влажных тропических и субтропических областей и несущие растворимые и подвижные формы органических веществ (фульвокислоты и др.), являются весьма агрессивными агентами выветривания даже при pH 6–8. Степень их агрессивности зависит от

концентрации этих веществ и pH раствора и может в сотни-тысячи раз превышать агрессивность обычной безсолевой воды.

К этому следует добавить работу живых организмов, которые являются живыми биокатализаторами и ускоряют все природные процессы, благодаря выделению высокоэффективных веществ — ферментов.

Таким образом, большой собственный экспериментальный материал позволяет нам подтвердить мнение Шаца и других исследователей о том, что процессу хелатизации, а с нашей точки зрения процессу комплексобразования в более широком смысле, принадлежит огромная роль в природных процессах выветривания минералов и что наиболее яркое ее проявление мы наблюдаем в тех случаях, когда в растворах одновременно присутствует некоторый избыток ионов водорода, основная роль которого состоит в преодолении энергии активации и нарушении прочных алюмо- или кремнекислородных связей. Благоприятное сочетание этих двух факторов, заложенных в структуре самих природных органических соединений, приводит к высокой агрессивности содержащих их растворов.

Возможность мобилизации Al такими растворами наблюдалась в водах коры выветривания и доказана экспериментально, но дальнейшая судьба этого элемента в растворе зависит от сочетания многих факторов, в том числе от прочности получаемых комплексов, солевого состава раствора, влияния таких элементов, как Si, Ca, pH раствора и других физико-химических условий.

Глава 6

О ХАРАКТЕРЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА В РАСТВОРАХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ pH СРЕДЫ

Многочисленными исследованиями установлено, что природные почвенные органические кислоты простого и сложного состава являются хорошими комплексообразователями для ряда катионов, в том числе для алюминия и железа.

Комплексные соединения при одних условиях могут быть растворимыми и обуславливать вынос и миграцию связанных в комплекс элементов, а при других – неподвижными, нерастворимыми и способствовать накоплению и сохранению в почвах питательных для растений микроэлементов, увеличивающих почвенное плодородие.

Органическое вещество почв состоит из определенных кислотных, координационных (согласованных между собой), функциональных группировок, играющих главную роль при процессах комплексообразования. В образовании комплексных соединений принимают участие, входящие в состав почвенных гумусовых кислот, гидроксильные, карбоксильные, amino- и фенольные группы (лиганды), способные обменивать свой водород на металлы. Все эти группы присоединены к ароматическому ядру молекулы.

Реакции взаимодействия между металлами и органическим веществом зависят от рода и количества функциональных групп и, по представлениям Л.Н.Александровой (1970), приводят к образованию следующих соединений: 1 – с гетерополярным типом связи (ионным), представителями которых являются соли гумусовых кислот с щелочными и щелочно-земельными элементами (гуматы и фульваты); 2 – комплексные гетерополярные соли, к которым можно отнести соединения гумусовых кислот с металлами высокой и переменной валентности, например: Al, Fe, Ti, Cu и т.д. В образовании соединений этого типа наряду с ионной участвует и координационный тип связи; 3 – адсорбционные соединения гумусовых кислот с межмолекулярной формой связи, это органические соединения с минеральной частью почвы.

Многими иностранными почвоведом (Khanna, Stevenson, 1962; Mortensen, 1963; Kawaguchi, Kyuma, 1959; Wright, Schnitzer, 1963; Broadbent, Ott, 1957; Schnitzer, Skinner, 1963_{1,2} и др.) соединения органического вещества с металлами рассматриваются как подвижные внутрикомплексные соединения типа "хелатов", а сам процесс их образования носит название процесса "хелатизации". При этом процессе захват металлов, входящими в состав почвенно-

го органического вещества вышеуказанными функциональными группами, напоминает клешню, что по-гречески значит "хелат", откуда и пошел впервые предложенный в 1920 г. Морганом и Дрю терми́н "хелат", для обозначения внутрикомплексных органо-минеральных соединений.

Однако не все имеющиеся в органическом веществе почв лигандные группы способны связывать в комплекс металлические ионы, так как они обладают неодинаковой способностью к диссоциации. Средние цепные группировки имеют большую способность к связыванию металлов, чем периферические группы. Согласно Мерчеллу и Кельвину (Martell, Calvin, 1952), хелаты следует рассматривать как образования, полученные в результате вытеснения из хелатирующего агента наиболее слабых и легко поддающихся протонов. Таким образом, для процесса хелатизации важно не только наличие функциональных групп, но и их структурное расположение в определенном, благоприятном для хелатообразования, порядке.

Доказательством образования именно хелатных соединений в результате взаимодействия синтетического или выделенного из почв органического вещества с тем или иным металлом все вышеназванные иностранные авторы считают данные потенциометрического титрования (понижение pH от прибавления к органическому веществу металла) и данные ИК-спектроскопии (различия в спектрах поглощения между органическим веществом и смесью органического вещества и металла). Однако, по мнению Л.Н. Александровой, еще недостаточно известно о природе самих связей и именно хелатный характер связи между органическим веществом и металлами (в частности, с Al и Fe) пока до конца еще со всей ясностью не доказан.

Хорошими природными хелатообразователями являются органические кислоты, содержащиеся в листьях и лесных подстилках, различные низкомолекулярные соединения, выделенные из почв, кислоты, продуцируемые почвенными бактериями, а также гумусовые кислоты сложного состава. Гумусовые кислоты, как считают советские и зарубежные ученые, играют одну из главных ролей при образовании комплексных соединений с алюминием и железом.

Многие естественные органические соединения вследствие своей способности к комплексобразованию играют большую роль при выветривании минералов и горных пород, способствуя разложению, растворению и миграции химических элементов, а также накоплению, перемещению и переотложению минеральных составных частей.

Некоторые литературные и экспериментальные данные о комплексных, в том числе и хелатных соединениях, об их роли при взаимодействии с солями различных металлов и с некоторыми минералами рассмотрены нами в ранее опубликованной работе (Соколова, 1966).

Несомненно, что одним из главных факторов, влияющим на степень связывания различных элементов с органическим веществом, на устойчивость комплексных соединений в растворах, а отсюда на

возможность их миграции, осаждения и накопления — должны быть прежде всего щелочно-кислотные условия среды.

Поскольку в коре выветривания происходит постоянная и быстрая смена кислых условий на щелочные, то, естественно, нас интересовал вопрос о характере комплексобразования, а в связи с этим и возможность накопления и миграции алюминия, как основного компонента бокситов, в кислых и щелочных условиях. Этот вопрос затронут в литературе пока еще слабо и экспериментальных данных относительно мало.

Серьезные исследования в этом направлении были сделаны В.В. Пономаревой (1947, 1964), которая, рассматривая условия образования фульватов Fe и Al в зависимости от pH среды, показала, что при средних значениях pH, равных 4,5–5,0, происходит выпадение фульвокислот и гидратов полуторных окислов в виде органоминеральных гелей, которые в слабо щелочных средах снова способны переходить в растворимое состояние.

При исследовании комплексных соединений гумусовых кислот с медью и ураном в различных средах другие авторы (Манская, Дроздова, Емельянова, 1958) нашли, что оптимальная зона связывания гуминовыми кислотами урана лежит в интервале pH от 4 до 5, а меди — от 2,5 до 3,5. Максимум поглощения этих элементов фульвокислотами приурочен к pH 6–7.

При изучении процессов взаимодействия закисного и окисного железа с гуминовыми и фульвокислотами из торфяных почв в зависимости от pH В.А. Ковалевым и В.А. Генераловой (1967) было найдено, что гуминовые кислоты обладают максимальной емкостью связывания железа при pH 6,0, а фульвокислоты — при pH 7,0–5,0.

В работах иного характера и более раннего периода Сена, Гангули и Дхара (Sen, Ganguly, Dhar, 1924), Рона и Липмана (Rona, Lipman, 1924), Маттсона (Mattson, 1931), Вишнякова и Рабиновича (1935) рассматривается влияние среды на изоэлектрические свойства железа и алюмоорганических соединений с использованием методов электрофореза и катафореза. Вышеназванными авторами установлено, что при взаимодействии положительно заряженных золь гидроксидов железа и алюминия с растворами уксусной, винной, лимонной, шавелевой и гуминовых кислот и их натриевых солей эти золи приобретают отрицательный заряд.

С. Маттсон, смешивая гумат натрия с хлоридами железа и алюминия и исследуя полученные органоминеральные осадки в их изоэлектрическом состоянии, вывел зависимость между pH среды, знаком заряда и соотношением между гумусом и полуторными окислами. Автор нашел, что электроположительный максимум у гумата Al приурочен к pH 4,0–4,5, а у гумата Fe — к pH 3,2. В зависимости от концентрации реагирующих веществ, их соотношений и от pH среды гуматы Al и Fe могут быть или изоэлектричны, т.е. лишены заряда и тогда они выпадают в осадок, или заряжены — положительно в кислой среде и отрицательно — в щелочной.

Результаты экспериментов А.П. Вишнякова и С.А. Рабиновича по изучению влияния уксусной, шавелевой, лимонной и гуминовых кислот на порошок природной бобовой руды показали, что под влиянием перечисленных кислот гидроокись железа при всех значениях pH приобретает отрицательный заряд и находится в виде растворенных комплексных соединений с органическими кислотами в кислых и щелочных условиях и в виде скоагулированных осадков при средних значениях pH, равных 5,5–7,5.

Подобное же действие на железо оказывают и фульвокислоты, которые, по данным других авторов, образуют с железом подвижный комплексный анион, устойчивый в кислых, нейтральных и слабощелочных средах и неподвижное комплексное соединение типа основных солей в более щелочных условиях (Кононова, Титова, 1961; Титова, 1962; Дьяконова, 1962).

Вопрос о влиянии pH среды на характер комплексообразования соединений Fe и Al с органическими кислотами был затронут нашими прежними экспериментальными работами (Соколова, 1966). Используя метод электрофореза на бумаге, полученные нами результаты подтвердили имеющиеся данные относительно комплексов Fe и дали новый материал о комплексах Al. Они показали, что комплексные соединения Al (так же, как и Fe) достаточно устойчивы и обладают хорошей подвижностью в кислых средах в интервале pH 1–7. В щелочных условиях подвижные анионные комплексы электрофорезом на бумаге не обнаруживаются и заменяются неподвижными электронейтральными соединениями.

Как можно видеть из приведенных данных, большинство авторов рассматривает вопрос о взаимодействии гумусовых кислот главным образом с железом. Наши же дальнейшие эксперименты будут посвящены изучению влияния pH на соединения органических кислот с алюминием с использованием методов количественного электрофореза и некоторых других приемов химико-аналитического порядка.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ И ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Нами было изучено поведение соединений Al и отчасти Fe в растворах лимонной кислоты и в растворах фульвокислот, формирующихся в разных условиях почвообразования. Для экспериментов были использованы описанные выше фульвокислоты подзолистых почв из горизонтов A₁ и B_h и красноземов. Все исследования проводились в интервалах pH от 1 до 8 или от 1 до 10.

Во всех случаях приготавливались растворы с постоянными концентрациями органических кислот и металлов при разных значениях pH, что достигалось прибавлением к растворам разного количества NaOH и H₂O до заданного объема исследованного раствора. Al и Fe были взяты в виде растворов их сернокислых солей. Приготовленные растворы, представляющие собой смесь металла и лиганда, анализи-

ровались или с применением прибора для количественного электрофореза¹, или другими аналитическими методами, изложенными ниже.

Электрофорез проводился в течение 5 часов при напряжении 200 в и силе тока 20–40 ма, на фоне бифталатного буфера с рН 5,6 при разгоне раствора с алюминием и боратного с рН 8,6 – при разгоне растворов с железом. По окончании электрофореза из одной аликвотной части растворов определялся алюминий в ионной форме (там, где это было можно), а из другой части растворов после высушивания определенного объема, а затем сжигания осадков и их растворения в 10% растворе HCl – общее его содержание.

Метод количественного электрофореза позволил нам определить, в какой форме находится данный элемент в растворе при определенном рН: в ионной или связан с органической кислотой в комплекс и тогда какой заряд несет этот комплекс.

Во всех экспериментах Fe и Al определялись колориметрическими методами с помощью α, α -дипиридила (Fe²⁺) и алюмоинона (Al).

Перейдем к рассмотрению полученных результатов.

ХАРАКТЕР КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ АЛЮМИНИЯ В РАСТВОРАХ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ

Исходные растворы содержали 875 мг/л или 4,2 м-моля лимонной кислоты и 83 мг/л или 3,0 м-моля Al. Объем раствора был 100 мл.

Результаты анализов показали, что при всех значениях рН от 2 до 10 почти весь содержащийся в растворе Al (90–98%) находился в закомплексованном состоянии. Количество ионного Al, найденное в кислых средах (рН 2–3), было равно 7,6 мг/л, что соответствовало 9% от общего содержания алюминия.

Характер комплексов в кислых и щелочных средах оказался различным. Так, в средах с рН 2–4 соединения Al с лимонной кислотой были представлены преимущественно (на 50–60%) отрицательно заряженными анионными комплексами и в меньшем количестве комплексами электронейтральными. Al в ионной форме в этих растворах отсутствовал. По мере увеличения рН среды количество анионных комплексов резко уменьшалось, а электронейтральных заметно росло (табл. 48, фиг. 16). Следовательно, в исследованных нами системах: лимонная кислота – Al, при заданных концентрациях лиганда и металла, отмечается высокая степень комплексобразования, отчетливая зависимость характера комплексных соединений от рН среды и устойчивость комплексов в растворах, т.е. их растворимость как в кислых, так и в щелочных условиях.

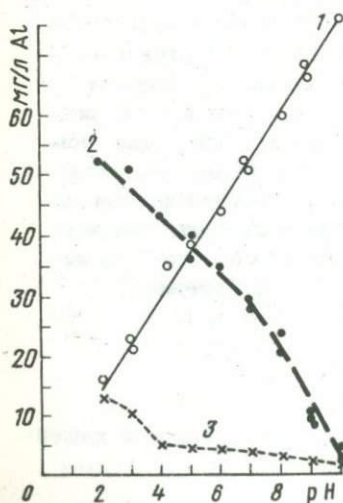
¹ Описание прибора и метод подробно описаны в предыдущей нашей работе (Соколова, Нужденковская, 1972).

Таблица 48

Содержание в растворах лимонной кислоты алюминия при различном pH

pH	Содержание Al в растворах после электрофореза									
	в центральной камере		в анодной камере (+)		в катодной камере (-)					
	мг/л	%	мг/л	%	общее	ионное	комплекс	общее	ионное	комплекс
					мг/л			%		
2	17,5	21,3	52,0	63,4	12,5	7,6	4,9	15,3	9,3	6,0
3	21,0	25,4	51,0	61,8	10,5	6,0	4,5	12,8	7,4	5,4
4	34,0	41,1	44,0	53,2	4,7	1,8	2,9	5,7	2,2	3,5
5	38,5	46,3	40,5	48,8	4,0	1,5	2,5	4,9	1,9	3,0
6	44,5	53,7	34,4	41,4	4,0	1,4	2,7	4,9	1,6	3,3
7	50,0	60,5	29,0	35,1	3,6	1,7	1,9	4,4	2,1	2,3
8	60,0	72,1	20,0	24,0	3,2	1,9	1,3	3,9	2,3	1,6
9	69,0	84,1	10,0	12,2	3,0	1,9	1,1	3,7	2,3	1,4
10	75,0	91,4	4,5	5,5	2,5	1,8	0,75	3,1	2,1	1,0

pH	Процент комплексного Al	Процент ионного Al	Общее содержание Al, мг/л
2	90,7	9,3	82,0
3	92,6	7,4	82,5
4	97,8	2,2	82,7
5	98,1	1,9	83,0
6	98,4	1,6	82,9
7	97,9	2,1	82,6
10	97,9	2,1	82,0



Фиг. 16. Поведение комплексов алюминия в растворах лимонной кислоты при различном pH
 1 - комплексы электронейтральные; 2 - комплексы отрицательно заряженные; 3 - комплексы положительно заряженные

ХАРАКТЕР КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ АЛЮМИНИЯ В РАСТВОРАХ ФУЛЬВОКИСЛОТ ИЗ ПОДЗОЛОВ

Фульвокислоты горизонта Вh

Для изучения поведения комплексов Al в растворах фульвокислот горизонта Вh нами были поставлены две серии опытов. Первая серия — с фульвокислотами, выделенными из почв, отделенными от гуминовых кислот, но не очищенными от металлов, а с высокой зольностью и с их естественным содержанием Al, количество которого в 0,01 н. растворе этих кислот составляло 53 мг/л. Вторая серия была поставлена с фульвокислотами из этого же горизонта, выделенными таким же способом, как и первые, но очищенными путем электродиализа от металлов и содержащими Al всего в количестве 3,4 мг/л.

Первая серия опытов. Постановка экспериментов первой серии заключалась в том, что к определенному объему фульвокислот (25 мл) прибавлялось разное количество щелочи для создания определенной величины pH, без добавления солей Al. Объем раствора, концентрация в нем фульвокислот и содержание Al при всех значениях pH сохранялись одинаковыми. Растворы подвергались в дальнейшем электрофорезу.

Результаты экспериментов позволили нам прийти к трем выводам.

1. 0,01 н. солевые растворы фульвокислот, содержащие определенное количество Al, сохраняли на всем интервале pH от 1 до 10 свою прозрачность. Следовательно, комплексные соединения в этом случае находились в кислых, нейтральных и щелочных средах в растворенном состоянии, т.е. представляли собой устойчивые соединения.

2. Комплексные соединения Al оказались при всех значениях pH преимущественно электронейтральными (табл. 49, фиг. 17). Их количество составляло в среднем 37–38 мг/л, что соответствовало 87% от всего содержащегося алюминия с некоторым снижением в сильно кислых и щелочных средах. Количество отрицательно заряженных комплексов колебалось от 2,1 до 4,0 мг/л, а положительно заряженных соединений Al — от 2,6 до 8,5 мг/л. Наибольшее содержание первых приурочено к средним значениям pH (4–8), вторых — к более кислым и более щелочным.

3. Интенсивность комплексообразования Al в растворах фульвокислот при всех значениях pH была высокой, в интервалах pH 4–8 около 95%, а в сильно кислых средах с pH 1,0 и в щелочных — при pH 10,0 несколько ниже — 80–87% соответственно. Такое явление можно объяснить, очевидно, тем, что в нейтральных средах входящий в состав фульвокислот Al очень глубоко и прочно упакован среди ее функциональных групп. В кислых же и в щелочных условиях возможна ступенчатая диссоциация самих фульвокислот, а заодно и комплексов.

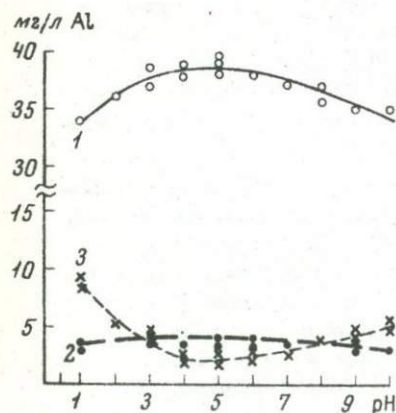
Таблица 49

Содержание алюминия в растворах фульвокислот, из горизонта Вh при различном рН (первая серия опытов)

рН	Содержание Al в растворах после электрофореза						Общее содержание Al, мг/л
	в центральной камере		в анодной камере (+)		в катодной камере (-)		
	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%	
1	32,0	74,4	2,5	5,5	8,5	20,0	43,0
2	36,0	82,3	2,1	4,9	5,6	12,8	43,7
3	37,0	84,4	3,4	7,9	3,4	7,7	43,8
4	38,0	86,7	3,4	7,9	2,4	5,4	43,8
5	38,0	85,7	3,7	8,3	2,6	6,0	44,3
6	38,0	86,1	3,5	7,9	2,6	6,0	44,1
7	37,5	85,4	3,2	7,2	3,2	7,4	43,9
8	37,0	84,8	2,4	5,5	4,2	9,7	43,6
9	35,0	80,4	4,0	9,2	4,5	10,4	43,5
10	35,0	80,2	3,0	6,8	5,6	13,0	43,6

Связи в этих условиях приобретают меньшую прочность, вследствие чего Al может отщепляться или в виде иона, или в виде комплекса.

Таким образом, резюмируя основные положения, которые мы имеем при исследовании системы: фульвокислоты - Al, где фульвокислоты выступают как соль и представляют собой смесь природного характера, состоящую из других органических кислот и солей различных металлов, мы можем отметить следующее: во-первых, высокую степень закомплексованности металла при всех значениях рН; во-вторых, наличие в растворе преимущественно электронейтральных комплексов и, в-третьих, высокую устойчивость комплексных соединений, которые в кислых и щелочных средах хорошо растворимы.



Фиг. 17. Поведение комплексов алюминия в растворах фульвокислот из горизонта Вh подзола при различном рН

1 - комплексы электронейтральные; 2 - комплексы отрицательно заряженные; 3 - комплексы положительно заряженные

Последнее положение можно, до известной степени, сопоставить с исследованиями Аарнио (1915), который, проводя свои эксперименты в иных условиях, чем мы, нашел, что гумус, насыщенный катионами, обладает меньшей способностью осажждать золь железа по сравнению с гумусом, лишенным электролитов.

Вторая серия опытов. Эксперименты этой серии опытов заключались в том, что к объему 13 мл 0,01 н. очищенного от металлов раствора фульвокислот из горизонта Вh было прибавлено на всем интервале рН от 2 до 10 по 1 мл 0,05 н. раствора сернокислой соли алюминия из такого расчета, чтобы в данном растворе содержание Al было 72 мг/л. Объем раствора после прибавления NaOH был доведен водой до 15 мл.

Как и следовало ожидать, в результате такого соединения реагентов при средних значениях рН выпал желтый хлопьевидный осадок, вследствие чего применить к исследованию жидкой фазы метод количественного электрофореза было нельзя, поэтому в данном случае влияние рН на комплексообразование Al нами было показано другим путем.

Все растворы были отфильтрованы, в фильтрах определено содержание $C_{орг}$ и Al, а осадки взвешены и затем после сжигания органического вещества в них так же было определено содержание Al. Результаты даны в табл. 50.

Таблица 50

Влияние рН на поведение комплексов алюминия в растворах фульвокислот из горизонта Вh (вторая серия опытов)

рН	Вес общего осадка, мг/15 мл раствора ФК	Вес осадка после удаления органики, мг/15 мл	Содержание в осадке Al_2O_3 , мг/15 мл	Al, мг/л	
				выпало в осадок	осталось в фильтрате
2,0	1,3	0,0	-	0,0	72
2,5	3,6	0,6	0,0	0,0	72
2,7	4,8	0,8	0,34	12	60
3,0	8,0	1,3	0,77	27	45
3,5	16,2	2,5	1,85	64	8
4,0	19,0	3,3	2,00	72	Следы
4,5	19,0	3,3	2,00	72	"
5,0	18,0	3,8	2,00	72	"
5,5	14,7	3,0	1,60	56	16
6,0	12,0	3,2	0,86	31	40
6,7	7,3	2,7	0,50	17	55
7,1	3,6	1,2	0,30	10	62
7,5	2,0	0,6	0,00	0,00	72
8,0	1,4	0,0	0,00	0,00	72

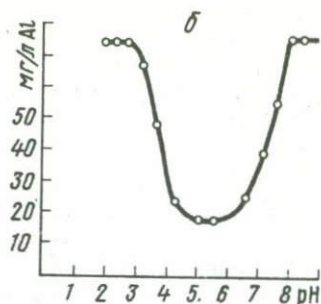
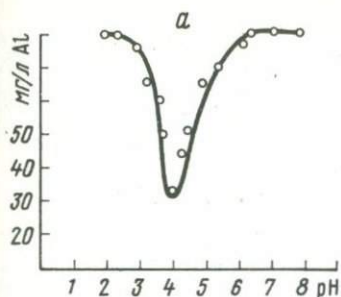
Построенная на основании аналитических данных кривая (фиг. 18), выражающая содержание Al при различных pH, показывает, что образующиеся в растворах фульвокислот комплексные соединения в пределах pH от 2,5 до 7,0 — мало устойчивы и выпадают из раствора в виде нерастворимых осадков. Максимальное осаждение такого осадка и минимальное количество в растворе углерода приурочено к pH 4–5. Последнее обстоятельство позволяет полагать об осаждении Al преимущественно в виде комплексных соединений с фульвокислотами, хотя не исключена возможность присутствия в этом осадке и некоторого количества Al в виде гидроокиси. В более кислых и более щелочных средах осадки становятся растворимыми. Эти результаты не только подтверждают эксперименты В.В. Пономаревой (1947–1964), но и оказываются вполне совместимыми с рассуждениями В.И. Кузнецова (1955), который, рассматривая характер влияния pH на реакционную способность органических реагентов, указывал, что в кислых растворах связывание элементов комплексообразователями тем полнее, чем ближе pH раствора к значению pH начала выпадения гидроокиси. Для Al это начало соответствует pH 4,1.

Следует отметить, что состояние исходного раствора фульвокислот без сернокислой соли Al сохранялось неизменным при всех pH от 1 до 10.

В заключение наших экспериментов с фульвокислотами из горизонта Вh подзолов следует еще привести некоторые данные по изучению комплексных соединений в растворах фульвокислот после разложения ими минералов. Исследовались вытяжки из нефелина, биотита и лабрадора после их разложения кислотами в течение трех и пяти суток. Использовался метод количественного электрофореза.

Анализ вытяжек после прохождения электрофореза показал, что перешедший из минералов в раствор Al связан с фульвокислотами главным образом в виде электронейтральных комплексов и в меньшей степени в виде отрицательно заряженных. Количество тех и других в вытяжках из разных минералов неодинаково и зависело, очевидно, от pH самой вытяжки. При pH 5,8 в вытяжке из нефелина количество электронейтральных комплексов составляло около 78%, а анионных — 12%. При pH 3,3–3,6 в вытяжках из биотита и лабрадора количество незаряженных соединений было 50–60%, а содержание анионных возросло до 20–25% (табл. 51).

Следует отметить, что выводы о процессах комплексообразования, полученные нами методом количественного электрофореза, имеют, до некоторой степени, условный характер. Правильнее было бы использовать для характеристики имеющихся комплексных соединений константы их устойчивости или константы диссоциации комплексов. Но поскольку мы имеем не чистые органические соединения, а смесь разных природных кислот сложного химического состава, константы стойкости которых неизвестны, применить этот метод в нашем случае не представлялось возможным.



Фиг. 18. Поведение алюминия в растворах фульвокислот при различном рН

Система: фульвокислота - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ - NaOH - H_2O

Фульвокислоты: а - краснозем A_1 ;

б - подзол A_1 ; в - подзол Bh

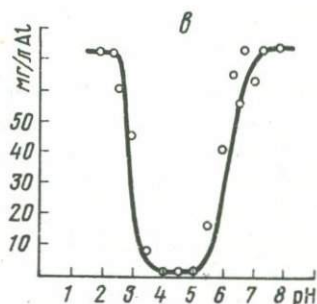


Таблица 51

Характер соединений Al в вытяжках из минералов после их разложения фульвокислотами из горизонта Bh подзола

Минерал	Продолжительность разложения, в сутках	рН вытяжек	Содержание Al в растворах после электрофореза					
			в центральной камере		в анодной камере (+)		в катодной камере (-)	
			мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%
Нефелин	3	5,8	40,0	70,0	10,0	17,0	8,0	13,0
	5	5,8	63,0	78,2	10,0	12,4	7,5	9,4
Биотит	5	3,3	19,0	50,0	12,0	31,0	7,0	19,0
Лабрадор	5	3,6	28,0	-	12,5	-	Не опр.	

Фульвокислоты горизонта A₁

Постановка опытов в этой серии была точно такая же, как и во второй. К 13 мл 0,01 н. раствора фульвокислот были прибавлены 1 мл 0,05 н. раствора Al₂(SO₄)₃ и 1 мл NaOH + H₂O до объема 15 мл. Содержание Al в исходных растворах было 75 мг/л, а их pH от 2 до 10.

Как показали данные, образующиеся комплексы Al в растворах фульвокислот горизонта A₁ достаточно устойчивы, т.е. хорошо растворимы в сильно кислых и сильно щелочных полях, но теряют эту устойчивость и выпадают в осадок в интервалах pH от 3,2 до 8,0. Максимум осаждения приурочен к pH 4,0-6,5 (фиг. 18, табл. 52).

Таблица 52

Влияние pH на поведение соединений алюминия в растворах фульвокислот из горизонта A₁

pH раствора	Вес общего осадка, мг/15 мл раствора ФК	Вес осадка после удаления органики, мг/15 мл	Содержание в осадке Al ₂ O ₃ , мг/15 мл	Al, мг/л	
				выпало в осадок	осталось в фильтрате
2,0	2,0	0,0	0,0	0,0	75
2,3	2,0	0,0	0,0	0,0	75
2,8	2,1	-	0,0	0,0	75
3,2	2,5	0,5	0,16	7,6	68
3,7	8,0	-	-	27,0	48
4,2	11,1	1,6	1,46	51,0	24
5,0	14,0	3,3	1,60	57,0	18
5,5	12,3	-	1,60	57,0	18
6,5	9,4	3,6	1,46	50,0	25
7,1	9,0	-	1,06	36,0	39
7,65	2,1	0,8	0,56	20,0	55
8,0	0,5	0,0	0,0	0,0	75

Общая картина поведения комплексных соединений Al в растворах фульвокислот этого горизонта сходна с их поведением в растворах кислот из горизонта Bh, но с некоторыми отличительными чертами. Эти отличия выявляются в том, что, во-первых, границы осаждения фульватов Al из горизонта A₁ более широкие по сравнению с фульватами Al из гумусово-иллювиального горизонта, и, во-вторых, что даже при максимальном осаждении комплексов Al в графиках pH 4,0-6,5 происходит не полное выпадение их из раствора. Часть алюминия при этих значениях pH остается в растворе в количестве 18 мг/л, что составляет 24% от общего содержания алюминия и, очевидно, также в виде комплексных соединений, поскольку в этих пределах pH алюминий не может находиться в растворе в виде ионного.

Следовательно, некоторые различия в составе и свойствах фульвокислот, образующихся в разных горизонтах почвенного подзолистого профиля, обуславливают неодинаковый характер комплексообразования и неодинаковую растворимость образующихся комплексов Al при одних и тех же значениях pH.

ХАРАКТЕР КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЖЕЛЕЗА В РАСТВОРАХ ФУЛЬВОКИСЛОТ ИЗ ГОРИЗОНТА A₁ ПОДЗОЛА

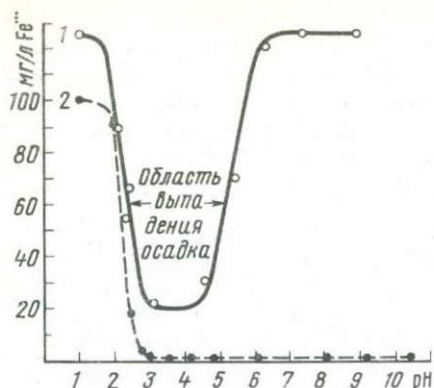
Для сравнения с алюминием была поставлена серия опытов по растворимости железа в растворах фульвокислот из горизонта A₁ с теми же концентрациями реагентов. Исходная концентрация сернокислого окисного железа в растворах была равна 124 мг/л, объем растворов — 15 мл и интервалы pH от 1 до 10.

Так же, как и в опытах с алюминием, в результате смешения реагентов в интервалах pH от 2 до 6 выпал осадок с максимумом, приуроченным к несколько иным значениям pH — от 3,0 до 4,5 (табл. 53). В более кислых и более щелочных средах осадок в растворах отсутствовал и соединения железа находились в растворенном состоянии. Одновременно с этими экспериментами была построена кривая по растворимости сернокислого железа в воде (фиг. 19). Обе кривые сильно отличаются друг от друга. Гидроокись железа в присутствии иона SO₄²⁻, как показано и нашими прежними исследованиями (Казаков, Соколова, Вайнштейн, 1957), полностью садится в воде уже при pH 3,0 и выше этой величины pH железо в растворе практически отсутствует или находится в виде следов.

Таблица 53

Влияние pH на поведение соединений железа в растворах фульвокислот из горизонта A₁ подзола

pH	Вес минерального осадка после удаления органики, мг/15 мл	Содержание в осадке Fe ₂ O ₃ , мг/15 мл	Fe, мг/л	
			выпало в осадок	осталось в фильтрате
1,5	0,0	0,0	0,0	124,0
2,0	1,9	0,72	36,0	88,0
2,4	2,5	1,23	57,0	67,0
3,1	4,9	2,20	103,0	22,0
4,65	7,1	1,72	94,0	30,0
5,4	5,3	1,20	54,0	70,0
6,35	1,2	0,08	4,0	120,0
7,4	0,7	0,03	Следы	124,0
9,0	0,0	0,00	0,0	124,0
10,8	0,0	0,00	0,0	124,0



Фиг. 19. Поведение железа в растворах при различном pH
 1-я система: фульвокислота из горизонта A₁ - Fe₂(SO₄)₃ - NaOH - H₂O;
 2-я система: Fe₂(SO₄)₃ - NaOH - H₂O

Наличие же железа в растворах фульвокислот после pH 6,0 в количестве, равном исходному, свидетельствует о его связи с фульвокислотами в прочный растворимый органоминеральный комплекс.

Анализируя кривую осаждения железа на фиг. 19, можно заметить, что в интервалах pH от 2,5 до 5,0 железо может присутствовать в растворах органических кислот в различном состоянии: частично в виде нерастворимого комплекса (осадка), частично в виде растворимого комплекса, вследствие неполного осаждения железа и нахождения его в растворе в количестве 20 мг/л, а также, возможно, частично в виде гидроокиси, так как пределы осаждения железа в фульвокислотах в этих границах pH соответствуют осаждению гидроокиси железа в воде. По сравнению с алюминием (см. фиг. 18) пределы осаждения железа более узкие и его максимальное высаживание из раствора сдвинуто в более кислую сторону pH. Это указывает на большую миграционную способность железа, по сравнению с алюминием, что и наблюдается в природных условиях.

О комплексобразовании алюминия в растворах фульвокислот из красноземов

Для выяснения устойчивости растворенного Al и его комплексных соединений с фульвокислотами красноземов при разных значениях pH нами были проведены исследования, подобные тем, какие были сделаны ранее с фульвокислотами из подзолов. К объему 13 мл 0,02 н. раствора фульвокислот прибавлялось по 1 мл 0,05 н. раствора сульфата алюминия и разное количество 0,1 н. NaOH для достижения различной величины pH в интервале от 2 до 8. Общий объем растворов был 15 мл и в них содержалось одинаковое количество Al, равное 80 мг/л.

Так же, как и в опытах с кислотами из подзолов, в определенных интервалах pH из растворов выпадал осадок. Все растворы, на всем интервале pH — от 2 до 8 — независимо от того, содержали

Таблица 54

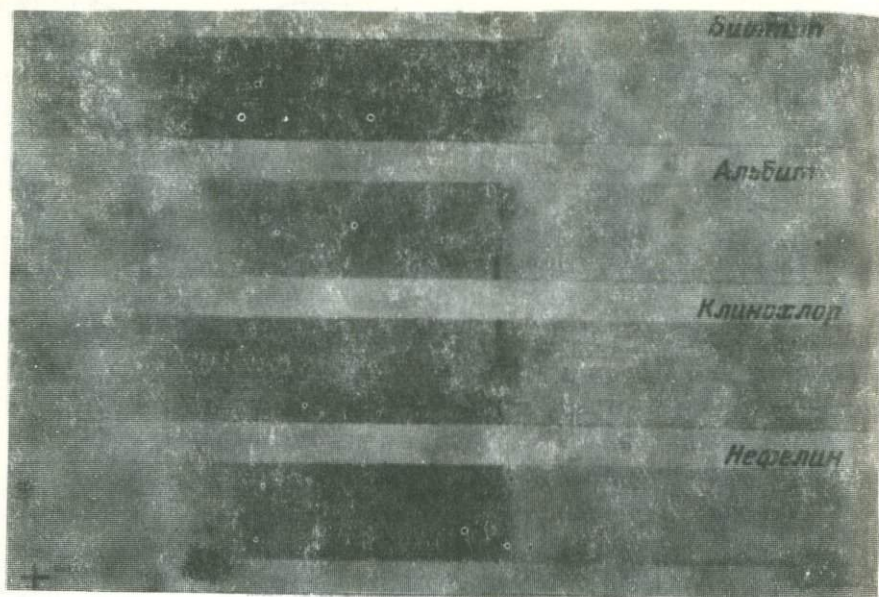
Поведение алюминия в растворах фульвокислот из красноземов при различном pH. Исходное количество Al - 80 мг/л. ФК-0,01 н.

pH раствора	Вес осадка, мг/15 мл раствора	Al, мг/л		% осаж-дения	Характеристика системы ФК - $Al_2(SO_4)_3-NaOH$
		в рас-творе	в осад-ке		
2,45	0,4	80	0	0	Раствор прозрачный
3,00	2,0	76	4	5	Раствор слегка мутный
3,32	3,5	66	14	17	Появляется незначитель- ный осадок
3,60	5,0	60	20	25	Заметный осадок
3,75	6,0	50	30	37	Осадок крупный
4,00	8,5	32	48	60	То же
4,30	7,0	44	36	45	Осадок хороший, но его меньше
4,50	5,6	51	29	36	Осадка почти нет, раствор мутный
5,00	3,5	65	15	18	Раствор слегка мутный
5,50	2,5	70	10	12	Опалесценция
6,20	1,0	77	3	3,7	"
6,50	0,7	80	0	0	Раствор почти прозрач- ный
7,20	0,4	80	0	0	Раствор прозрачный
8,00	0,3	80	0	0	То же

или не содержали они осадки, были отфильтрованы. В осадках и в фильтратах определялось содержание Al и вычерчивалась соответствующая кривая его растворимости в фульвокислотах в зависимости от pH.

Согласно полученной кривой (см. фиг. 18) комплексные соединения Al с фульвокислотами из красноземов устойчивы и могут находиться в растворенном состоянии, а следовательно, и мигрировать в пределах pH меньше 3,3 и выше 5,0. Лишь в очень узких границах pH - от 3,5 до 5,0 эти соединения выпадают в осадок с максимальным его количеством, приуроченным только к pH 4,0. Даже и при этом pH идет неполное выпадение находящегося в растворе Al, 40% которого от общего его содержания остается еще в растворе (табл. 54) связанным в комплекс с фульвокислотами.

Сравнение кривых по растворимости Al в фульвокислотах красноземов и подзолов (см. фиг. 18) позволяет нам прийти к выводу



Фиг. 20. Электрофореграммы вытяжек из минералов
Комплексы Al с фульвокислотами

о большей растворимости фульватных соединений Al в красноземных почвах. Эти соединения могут мигрировать в средах с широким диапазоном pH – до 3,0 и после 5,0.

Нами исследовались методом электрофореза на бумаге фульвокислотные вытяжки из нефелина, битита, альбита и клинохлора. Полученные электрофореграммы показали наличие ясно выраженных фульватных комплексов Al в виде анионных и электронеутральных соединений (фиг. 20).

О РЕЗУЛЬТАТАХ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ РАСТВОРОВ ФУЛЬВОКИСЛОТ В ПРИСУТСТВИИ Al

Потенциометрическое титрование растворов, содержащих органическое вещество и металлы, является одним из методов изучения процессов комплексообразования. Этим методом широко пользуются почвоведы в нашей стране и особенно за границей.

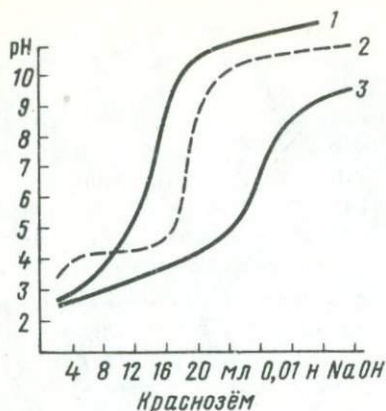
Комплексообразующую способность всех трех исследованных нами фульвокислот хорошо отражают кривые потенциометрического титрования (фиг. 21). Сущность такого титрования, изложенная во многих работах (Кононова, 1963; Wright, Schnitzer, 1963; Schnitzer, Skinne, 1963a,b; Пономарева, 1964; Левашкевич, 1968 и др.) состоит в том, что при взаимодействии фульвокислот с ионами ме-

талла в случае комплексообразования происходит замена водорода функциональных групп на металл (в нашем случае на Al) с выделением освобождающихся протонов в раствор. При этом возникает рН эффект, т.е. система ФК – металл приобретает большие кислотные свойства. Вследствие этого, по сравнению с титрованием свободных от металлов исходных фульвокислот, на нейтрализацию этих дополнительных протонов идет больший расход щелочи и по сравнению с первым случаем происходит понижение величины рН и получается более низкая кривая. Чем большая способность органического вещества к соединению с металлами, тем более значительно это понижение. Разница между количеством щелочи, необходимой для нейтрализации кислотности в исходном растворе фульвокислот и для нейтрализации этой кислотности в системе фульвокислота – металл, отражает интенсивность процесса комплексообразования. Способность органического вещества к образованию комплексов вышеуказанные авторы выражают или в виде молей щелочи, пошедших на титрование одного моля металла, или в виде миллиграмма металла, связанного с граммом органического вещества.

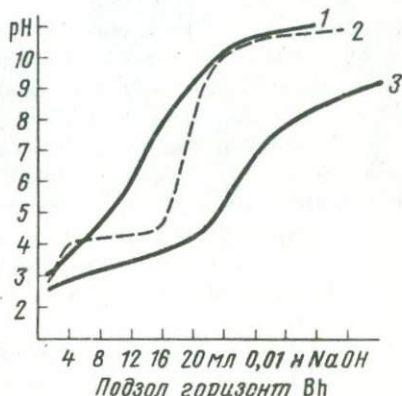
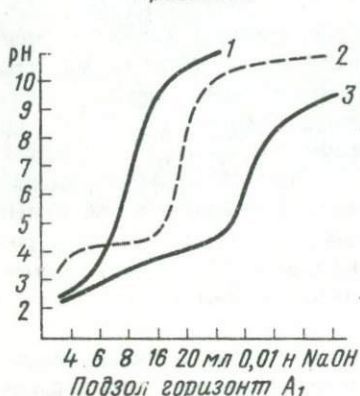
Нами проводилось потенциметрическое титрование 0,01 н. растворов фульвокислот из разных почв и горизонтов 0,01 н. раствором NaOH. Оттитровывались растворы исходной фульвокислоты, фульвокислоты той же концентрации, но с присутствием алюминия, и раствор сернокислой соли алюминия. Концентрация Al здесь и в смеси с органическим веществом была одинаковой. По данным титрования вычерчивались кривые.

Вид кривых титрования фульвокислот подзолов и красноземов (см. фиг. 21) прежде всего свидетельствует о том, что в рассматриваемых нами системах Me – кислота идет явный процесс комплексообразования, который проявляется в резко выраженном падении рН и в отсутствии точки изгиба, соответствующей образованию гидроокиси алюминия ($pH=4,0-4,5$). Этот процесс, очевидно, протекает по-разному в кислой и щелочной области рН. Кривые показывают, что в кислой области ($pH < 5$) снижение рН-эффекта идет главным образом за счет присутствия в растворе ионов свободного Al, основная масса которого связана с фульвокислотами, по-видимому, по типу обменных солей. Но так как кривая системы: ФК – $Al_2(SO_4)_3$ идет ниже кривой титрования чистой соли алюминия той же концентрации, это позволяет предположить наличие некоторого количества Al, связанного в комплекс с фульвокислотами, возможно, в виде хелатов.

Наибольшее же количество комплексных соединений лежит в щелочной области ($pH=9-10$), когда идет титрование, диссоциированных при этих значениях рН, фенольных групп фульвокислот, обладавших наибольшей способностью к комплексообразованию. Поэтому и кривые, полученные от смеси ФК – Al в этой области рН, лежат значительно ниже кривых, полученных при титровании исходных растворов фульвокислот.



Фиг. 21. Кривые потенциометрического титрования фульвокислот и их систем с $Al_2(SO_4)_3$: 1 - фульвокислоты; 2 - $Al_2(SO_4)_3$; 3 - фульвокислоты + $Al_2(SO_4)_3$



Отсутствие при увеличении pH от 3,0 до 10,0 в течение всего процесса титрования какого-либо осадка в растворах свидетельствует о том, что во всех трех случаях происходит образование растворимых, т.е. устойчивых в растворах комплексов Al с фульвокислотами.

Подобные же кривые потенциометрического титрования для фульвокислот некоторых почв, в том числе и красноземов, приводятся в работе Г.А. Левашкевич (1968). Согласно данным автора, исходя из того количества протонов, которое выделилось на атом металла при pH равным 7,0, фульвокислоты красноземов обнаружили большую комплексообразующую способность в отношении алюминия (7,5) по сравнению с кислотами из дерново-подзолистой почвы (6,8) и горизонта Bn подзола (4,0).

Хотя оценка комплексообразующей способности фульвокислот подобным расчетом (так же, как и результаты, полученные методом количественного электрофореза) носит условный характер и может дать только приблизительную характеристику комплексным соединениям, все же нами была сделана попытка выразить наши данные в расходе

молей щелочи на моль металла (Al) по отношению к единице органического вещества (грамм $C_{орг}$).

Эти расчеты позволили выявить несколько большую способность к связыванию Al в комплекс у фульвокислот красноземов по сравнению с кислотами подзолов. Так, например, величина расхода моля щелочи на моль металла при титровании фульвокислот подзола A₁, подзола Bh и краснозема составляла при pH 3,0:0,56 - 0,67 - 0,81; при pH 7,0:2,36 - 2,00 - 2,80 и при pH 9,0:3,07 - 3,33 - 4,00 соответственно. Таким образом, результаты, полученные нами, согласуются с выводами Г.А. Левашкевич.

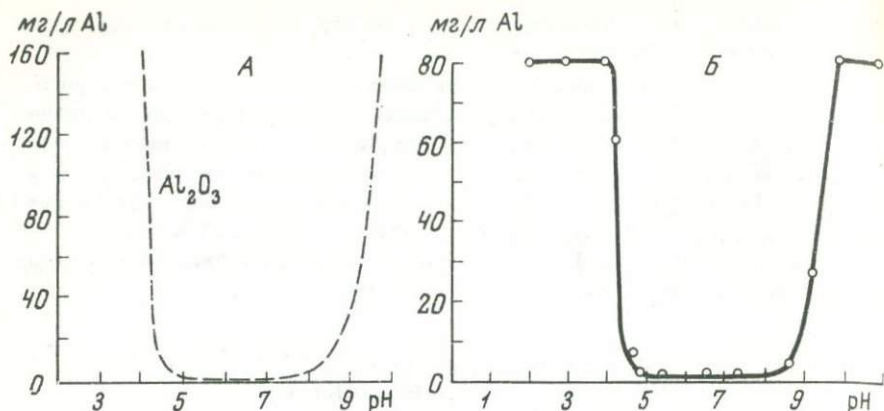
НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ О РАСТВОРИМОСТИ АЛЮМИНИЯ В ВОДЕ

Излагаемый выше материал и рассмотренные методы исследования образуемых при взаимодействии фульвокислот с ионами алюминия соединений однозначно доказывают их комплексный характер. Если в дополнение к этому проанализировать данные по растворимости алюминия в воде по кривой Мэджистеда¹ (Magistad, 1925), а затем сравнить их с результатами, полученными нами (фиг. 22, табл. 55), то можно заметить отчетливую несовместимость пределов нахождения растворимой гидроокиси алюминия в воде и в растворах фульвокислот при одних и тех же значениях pH. Согласно кривой Мэджистеда почти постоянное минимальное (0,3 мг/л) растворение аморфной гидроокиси Al наблюдается в интервалах pH от 5,0 до 8,0.

На кривую Мэджистеда ссылаются многие исследователи, изучая содержание алюминия в различных водных средах, и в последнее время правильность ее построения для аморфной гидроокиси Al рассматривается В.А. Броневым и Б.М. Михайловым (1970).

Расчетные данные этих авторов показывают, что теоретически аморфная гидроокись алюминия может существовать в воде в значительно более узких пределах pH - от 5,0 до 6,5, при этом минимум ее растворимости равен 5-9 мг/л для pH 5,0-6,0. Алюминий же в виде алюмината натрия может присутствовать в растворенном состоянии в воде уже начиная с pH 5,3 и выше. Различия в кривых растворимости алюминия, полученных экспериментальным путем Мэджистедом и рассчитанных теоретически, авторы объясняют тем, что до опыта аморфная гидроокись алюминия некоторое время выдерживалась при комнатной температуре, что могло привести к частичной стабилизации геля с образованием смеси различных плохо окристаллизованных гидроокислов алюминия. Другим объяснением авторов является низкая чувствительность применяемых методов анализа раствора на Al.

¹ По другим авторам Магистад.



Фиг. 22. Растворимость Al в воде при различных значениях pH
 А - по данным Мэджистеда (Magistad, 1925), Б - по дан-
 ным Е.И. Соколовой

В.А. Броневым и Б.М. Михайловым было найдено расчетным путем, что изоэлектрическая точка системы $Al(OH)_3$ аморфн - H_2O жидк лежит при pH равном 5,3. Считая, что при этом pH произведения активностей положительно и отрицательно заряженных ионов Al в водном растворе, находящемся в равновесии с $Al(OH)_3$ аморфн, равны авторы пришли к выводу, что до pH 4,0 алюминий находится в растворе в виде катиона Al^{3+} , а в интервалах pH 5,3-9,5 в растворе доминируют только алюминат-ионы - AlO_2^- .

Высказанное авторами последнее положение несколько несогласуется с имеющимися в литературе экспериментальными данными, согласно которым произведения растворимости гидроокиси алюминия равны: $1,9 \cdot 10^{-33}$ при 25°C (Крешков, Ярославцев, 1954), $1 \cdot 10^{-32}$ (Лурье, 1971), а вообще данные для свежесажженной гидроокиси алюминия колеблются от $6 \cdot 10^{-32}$ до $2 \cdot 10^{-34}$ (Некрасов, 1967).

Учитывая созданные несогласия относительно пределов растворимости гидроокиси алюминия в воде в различных границах pH и для сравнения с нашими данными относительно поведения алюминия в растворах фульвокислот, нами была воспроизведена кривая Мэджистеда со свежесажженной гидроокисью алюминия, полученной путем смешения серноокислого раствора алюминия и $NaOH$, примерно с теми же концентрациями Al и в тех же пределах pH, какие использовал Мэджистед. В фильтрах определялось содержание алюминия, а в осадках - алюминия и натрия. Алюминий определялся при помощи алюминона, а в растворах с наиболее малыми его концентрациями - самым чувствительным реактивом альбероном (хромоксан чисто голубой ВЛД). Чувствительность этого метода - 0,1 мг/л. Определение натрия производилось на пламенном фотометре.

Таблица 55

Растворимость алюминия в воде при различном pH
Исходное количество Al — 80 мг/л

pH	Al, мг/л		% осаж- дения	Характеристика системы $H_2O - Al_2(SO_4)_3 - NaOH$
	в раст- воре	в осадке		
3,0	80	0	0	Раствор прозрачный, осадка нет
4,0	80	0	0	То же
4,3	60	20	25	Появляется осадок
4,6	7,0	73	91	Осадок много
4,8	2,0	78	97	То же
5,0	2,0	78	97	"
5,2	Следы	80	100	Осадок крупный, раствор прозрачный
5,4	"	80	100	То же
6,0	"	80	100	"
6,5	"	80	100	"
6,8	"	80	100	"
7,0	"	80	100	"
7,3	"	80	100	"
8,6	4,0	76	95	"
9,2	26,0	54	80	Осадок заметно меньше
10,0	80	0	0	Раствор прозрачный, осадка нет

Результаты наших экспериментов показали, что пределы растворимости алюминия, найденные нами и указанные Мэджистедом, близки (фиг. 22). В кислых — до pH 4,0 и щелочных — до pH 9,0 средах алюминий находится в растворимом состоянии. В интервалах pH от 5,2 до 7,3 алюминий в растворе практически отсутствует (см. табл. 55), т.е. весь первоначально взятый нами алюминий в количестве 70 мг/л выпал в осадок. В каком же виде? Анализ этого осадка на содержание в нем натрия не обнаружил его наличия. Отсюда можно предположить, что в пределах pH от 4,5 до 9,5 выпавший из раствора осадок представлял собой аморфный гидрат алюминия. Следовательно, и наши экспериментальные данные не подтвердили расчетов В.А. Броневского и Б.М. Михайлова о пределах растворимости аморфной гидроокиси алюминия.

ВЫВОДЫ

1. Изложенный экспериментальный материал дает возможность судить о характере связи природных почвенных органических кислот с Al и Fe, о зарядах комплексных соединений, об их устойчивости в растворах и соотношении с ионными формами элементов в различных щелочно-кислотных средах.

2. Комплексообразование Al в растворах органических кислот носит различный характер в зависимости от рода органического

лиганда и pH растворов. В растворах лимонной кислоты комплексные соединения Al хорошо растворимы в широких интервалах pH от 2 до 10 и представлены в кислых и нейтральных средах устойчивыми анионными комплексами, постепенно теряющими свой заряд, но сохраняющими свою растворимость в щелочных условиях. Процессы комплексообразования в растворах фульвокислот разных типов почв и разных горизонтов — A_1 и Bh идут неодинаково, с различной растворимостью комплексных соединений при одних и тех же значениях pH. Результаты экспериментов показывают, что растворимость комплексов Al в фульвокислотах красноземных почв несколько выше, чем в кислотах подзолов. Границы осаждения этих соединений Al из горизонта A_1 более широкие, но само осаждение менее полное по сравнению с комплексами Al из горизонта Bh.

3. По сравнению с Al пределы осаждения комплексов Fe более узкие и его максимальное осаждение сдвинуто в более кислую сторону pH. Следовательно, растворимость комплексных соединений Fe с фульвокислотами и их миграционная способность выше, чем у Al, что, по-видимому, соответствует тем фактам, которые наблюдаются в природных условиях.

Глава 7

ВЛИЯНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПРИРОДНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ НА ВЫНОС АЛЮМИНИЯ В РАСТВОРЫ ПРИ РАЗРУШЕНИИ МИНЕРАЛОВ

О СВОЙСТВАХ ФУЛЬВОКИСЛОТ, ФОРМИРУЮЩИХСЯ В РАЗНЫХ УСЛОВИЯХ ПОЧВООБРАЗОВАНИЯ

Наши экспериментальные исследования, рассмотренные в предыдущих главах, показали определенные различия в действии на силикатные минералы фульвокислот из почв разных генетических типов — подзолов и красноземов и разных горизонтов почвенного подзолистого профиля — A_1 и B_h . Эти кислоты обусловили различную скорость и интенсивность разложения минералов, неодинаковое поведение в растворах извлеченных из минералов основных химических компонентов и разную устойчивость комплексных соединений Al в кислых, нейтральных и щелочных средах (табл. 56). Такие различия почвенных гумусовых кислот связаны со спецификой их образования, являющейся главной причиной разнообразия их многокомпонентного состава, сложной структуры и индивидуальных свойств.

Многообразию почвенного и растительного покрова на земной поверхности приводит к тому, что не только в разных почвенно-климатических зонах, но и в пределах одной зоны и даже одного профиля почв могут образовываться гумусовые кислоты с различными специфическими свойствами.

Исследованиями Райта и Шнитцера (Wright, Schnitzer, 1963) показано, что органическое вещество, накапливающееся в разных горизонтах подзолистых почв, имеет неодинаковый фракционный состав, т.е. различное количественное содержание тех или иных функциональных групп.

Анализируя органическое вещество верхнего горизонта A_c и гумусово-иллювиального горизонта B_h подзолистых почв, вышеназванные авторы нашли, что само органическое вещество горизонта B_h представлено на 85% фульвокислотами и в этом горизонте идет значительное накопление гумусовых веществ. Количество кислородсодержащих функциональных групп в обоих горизонтах различно. Вещество горизонта B_h имеет более кислотный характер, чем материал горизонта A_0 вследствие повышенного содержания в нем карбоксильных групп. Поскольку с водородом этих групп связаны процессы комплексообразования, то есть основание полагать, что органическое вещество, накапливающееся в горизонте B_h , может обладать по сравнению с верхним горизонтом большей способностью связывать металлы, а отсюда и вообще быть более реакционноспособным.

По данным В.В. Пономаревой (1950) в горизонте A_1 задерживаются менее диссоциированные и более высокомолекулярные,

Таблица 56

Сравнительные данные по разложению минералов фульвокислотами из подзолов и красноземов

Минерал	Почва	Вынос из минералов, мг/л									
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма	
Биотит	Подзол	A ₁	18,0	19,0	20,0	0,7	-	10,0	3,8	12,6	84,1
		Bh	18,8	18,5	20,6	-	-	11,0	3,9	14,6	87,4
	Краснозем		14,8	16,0	19,4	0,67	-	12,2	2,0	11,5	76,6
Альбит	Подзол	A ₁	12,0	25,0	2,4	-	Не опр.	-	19,7	2,8	61,9
		Bh	17,4	28,5	3,4	-	"	-	13,9	2,3	65,5
	Краснозем		10,0	19,0	1,5	-	8,8	-	10,5	2,5	52,3
Клинохлор	Подзол	A ₁	7,3	11,0	7,0	-	-	2,0	2,9	2,0	32,2
		Bh	3,5	9,3	1,8	-	-	16,4	3,0	0,65	34,7
	Краснозем		3,1	7,0	1,2	-	-	14,0	4,4	1,6	31,3
Лабрадор	Подзол	A ₁	18,0	28,0	15,7	-	15,0	-	7,0	6,0	89,7
		Bh	20,2	33,5	19,8	-	28,0	-	7,3	2,0	110,8
Нефелин	Подзол	A ₁	18,0	27,5	-	-	-	-	26,0	5,3	76,8
		Bh	106	66,0	-	-	-	-	45,9	22,1	240,0
	Краснозем		36,3	28,6	-	-	-	-	34,2	9,9	109,0

а, следовательно, и менее активные фракции фульвокислот. Напротив, в горизонт Вh подзолов, где идет усиленное накопление фульвокислот, двигаются сверху вниз более диссоциированные и высокоактивные их фракции.

Далее, в литературе имеются указания на то, что для иллювиальных горизонтов некоторых почв характерно повышенное скопление микроорганизмов с отличным от горизонта A₁ составом продуцируемых продуктов, в результате чего в горизонте Вh к воздействию обычных веществ гумусовой природы может примешиваться довольно активная микробная деятельность, способная оказать дополнительное влияние на минералы.

По данным И.С. Кауричева и Е.М. Ноздруновой (1969), в иллювиальном горизонте подзолистых почв накапливается больше, чем в горизонте A₁, кислотнорастворимого органического вещества, состоящего не только из высокомолекулярных форм органики, но и из органического вещества низкомолекулярной природы.

В горизонте Вh больше, чем в верхнем горизонте, развиты вторичные процессы, обуславливающие более интенсивную взаимную коагуляцию органических и минеральных веществ и их выпадение из растворов и накопление.

Кроме рассмотренных литературных данных, выявляющих различия в специфических свойствах органических веществ разного генезиса, для характеристики фульвокислот, использованных нами в экспериментах, как нашими силами, так и с помощью лабораторий других организаций, были сделаны следующие анализы: элементный состав, термический анализ, ИК-спектроскопия и оптическая плотность.

Данные элементного состава¹ (табл. 57) ясно показывают некоторые различия в нем, не выходящие, однако, за рамки положенных значений для состава фульвокислот из разных типов почв.

Как видно из приведенной таблицы кислоты из горизонта Вh подзолов отличаются наибольшим содержанием углерода, но имеют мало азота. Фульвокислоты из красноземов, напротив, несколько обеднены углеродом, но содержат более высокие количества О и N.

Данные термического анализа² разных фульвокислот дают три отличных друг от друга кривых с неодинаково выраженными эндо- и экзотермическими эффектами и разными значениями потери веса.

Эндотермический эффект, лежащий в температурном интервале между 100 и 300°, хорошо выражен у всех трех типов кислот. При этих значениях температур удаляется гигроскопическая вода, идут процессы дегидратации и декарбоксилирования, т.е. начинается окисление и разложение периферических частей структурной цепочки

1. Элементный анализ фульвокислот сделан в аналитической лаборатории Института горючих ископаемых (ИГИ).

2. Анализ сделан в почвенном Институте им. В.В. Докучаева Е.А. Шурыгиной.

Таблица 57

Элементный состав фульвокислот¹ в % на беззольное вещество

Кислота	С	Н	О	N
Фульвокислоты подзола, горизонт A ₁	43,60	4,90	47,20	4,30
Фульвокислоты подзола, горизонт Bh	46,25	4,25	47,00	2,50
Фульвокислоты краснозема	40,47	4,66	49,50	5,30
Фульвокислоты различных почв по данным Александрова (1962)	40-52	4-6	40-48	2-6

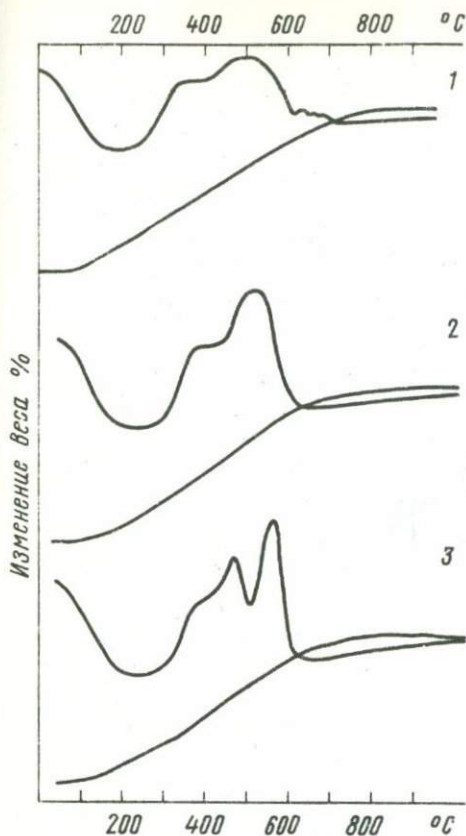
фульвокислот, содержащих карбоксильные группы. Все это сопровождается потерей веса, которая очень близка у всех трех кислот: краснозем - 51,9, подзол A₁ - 51,0 и подзол Bh - 53,2%.

Экзотермический эффект при 370-400°, выражающий процесс окисления продуктов разложения начальных стадий пиролиза, несколько слабее проявлен у фульвокислот из красноземов. Потеря веса у них составляет 17,9%, в то время как у фульвокислот подзолистых почв - 25,8 и 24,4%. Этим эффектом заканчивается реакция изменения периферических частей фульвокислот.

Между 500-600° происходит разрушение ядра, сопровождающееся сильным выделением тепла и значительной потерей веса, которая слабее выражена у красноземов - 40,3% и сильнее у подзолистых почв - 44,1 и 45,4% (фиг. 23).

У фульвокислот из Bh взлет экзотермического эффекта при 550° сильнее, чем в A₁, но к 700°C уже все реакции как бы прекращаются и кривая после этой температуры принимает более пологий вид. Создается впечатление, что у фульвокислот из Bh ядерная часть менее прочная, чем из A₁. Она разлагается раньше, и при более низкой температуре. Судя по ядерной части, фульвокислоты из Bh по своему строению стоят дальше от гуминовых кислот и у них более хорошо развита периферийная группа.

У фульвокислот из A₁ более сложная кривая в этой области температуры. Она имеет несколько небольших экзотермических эффектов при 650-700°C. Исходя из этой кривой, у фульвокислот из A₁ более прочная и лучше выраженная ядерная часть, которая разлагается при более высокой температуре, т.е. позже, чем у фульвокислот из Bh. Отсюда можно предположить, что у фульвокислот из A₁ имеются какие-то термически более устойчивые, чем в Bh,



Фиг. 23. Термограммы фульвокислот

1 - подзол A_1 ; 2 - подзол Bh; 3 - краснозем A_1

соединения. По кривым явно заметно, что в периферийной части между фульвокислотами из A_1 и Bh больше сходства, чем в ядерной.

У красноземов в интервалах температур 450–550°C сильно выражены два экзотермических эффекта. Они связаны с окислением ядра при выделении большого количества тепла, с большой потерей веса 23–28% (табл. 58). Для расшифровки природы этих двух эффектов требуются дополнительные исследования структуры ядерной части красноземов.

Таким образом, данные термического анализа показывают, что фульво-

кислоты из разных горизонтов подзолистых почв и из красноземов по-разному реагируют на термическое воздействие и проявляют при этом различную устойчивость.

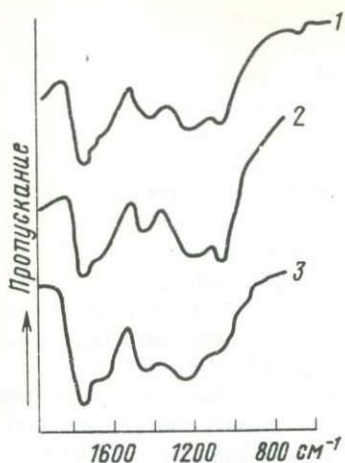
Данные по ИК-спектроскопии также обнаружили некоторые различия в степени выраженности отдельных полос спектров поглощения разных типов фульвокислот (фиг. 24). Например, относительная интенсивность полосы спектра поглощения при частоте 1070 см^{-1} , отражающая наличие спиртовых гидроксильных групп, может до некоторой степени свидетельствовать об уменьшении содержания этих групп в фульвокислотах в следующем порядке: подзол A_1 – подзол Bh – краснозем. Напротив, полоса при 1230 см^{-1} , указывающая на наличие связи C–O в группах COH карбоксиллов и фенолов, интенсивнее выражена в кислотах из горизонта Bh по сравнению с горизонтом A_1 . Предположительно связь C–O в группах COH несколько прочнее (короче) в кислотах из красноземов, чем в кислотах из A_1 и Bh.

Данные по ИК-спектроскопии показали, что все фульвокислоты обладают хорошо выраженными карбоксильными группами и спирто-

Таблица 58

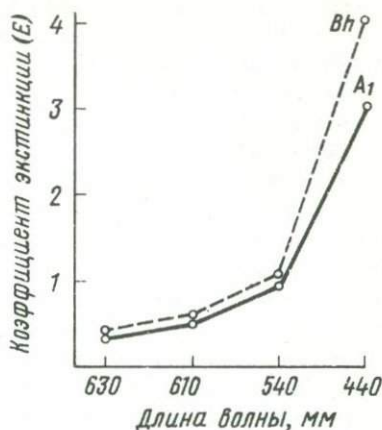
Результаты термовесового анализа препаратов фульвокислот различных типов (потеря веса в % на в.с. навеску)

Фульво-кислоты	Периферия			Ядро		
	эндоэффекты и интервалы температур	экзоэффекты температур	потеря веса периферией	экзоэффекты и интервалы температур	потеря веса ядром	
Краснозема	20-200-250-350°	350-430°		430-520-620°	620-750°	
	$\frac{17,3-12,1-22,5}{51,9}$	17,9	69,8	$\frac{12,3-16,3}{28,6}$	11,7	40,3
Подзола A ₁	20-200-350°	350-500°		500-610°	610-830°	
	$\frac{25,4-25,6}{51,0}$	25,8	76,8	23,1	21,0	44,1
Подзола Bh	20-255-355°	355-500°		500-635°	635-900°	
	$\frac{31,4-21,8}{53,2}$	24,4	77,6	27,9	17,5	45,4



Фиг. 24. ИК-спектрограммы фульвокислот

1 - из красноземов A_1 ; 2 - из подзолов горизонта A_1 ; 3 - из подзолов горизонта B_h



Фиг. 25. Коэффициент оптической плотности фульвокислот подзолов

выми гидроксилами, но у них слабо проявлены водородные связи групп OH и бензолные кольца.

Некоторые результаты по определению оптической плотности кислот (фиг. 25), рассчитанной на единицу органического вещества, показали, что фульвокислоты из горизонта B_h подзола по сравнению с кислотами из A_1 обладают более высоким значением коэффициента плотности.

Таким образом, некоторые различия в элементном составе, отличные друг от друга кривые термического анализа, неодинаковые способности к комплексообразованию, различная интенсивность полос спектров поглощения разных типов фульвокислот - все это объясняет, очевидно, и неодинаковое воздействие их на минералы, обуславливающее различную степень выноса из них Al , Fe и Ti .

ОБ ИНТЕНСИВНОСТИ РАЗЛАГАЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ФУЛЬВОКИСЛОТ

Заканчивая определенный этап наших экспериментальных исследований по выяснению роли почвенных гумусовых кислот при выветривании минералов, следует еще дать объективную оценку степени интенсивности их разлагающего действия и показать место, которое они занимают среди других, присутствующих в почвах, органических и неорганических кислот.

Некоторые данные в этом направлении имеются в почвенной литературе (Пономарева, 1964; Ершова, 1968; Пономарева, Рагим-Заде, 1969), но неодинаково поставленные эксперименты у разных авторов не дают возможности прийти к определенным выводам.

Учитывая это, нами были проведены дополнительные эксперименты по изучению действия различных кислот на разложение нефелина и биотита за одни сутки. Эти эксперименты были поставлены в строго идентичных условиях во всех отношениях. Все растворы имели одинаковую концентрацию — 0,005 н. и время взаимодействия кислот с минералами было взято таким, в течение которого шло только разложение минералов и еще не происходило высаживание растворенных продуктов в осадок. Результаты экспериментов приведены в табл. 59 и 60 и показаны на фиг. 26.

Согласно полученным результатам действие высокомолекулярных кислот на минералы, при прочих равных условиях, близко к действию таких сильных кислот, как соляная и серная, больше, чем влияние аспарагиновой и янтарной, но значительно слабее влияния оксикислот типа винной и лимонной.

Так, общий вынос растворенных веществ при разложении нефелина кислотами составляет в мг/л: в растворах лимонной и винной кислот 466–483; янтарной и аспарагиновой 96–93 и фульвокислот из горизонта Вh подзолов — 195. Действие воды по сравнению с кислотами значительно слабее, выносит она из нефелина растворенных продуктов всего в количестве 10 мг/л.

Таблица 59

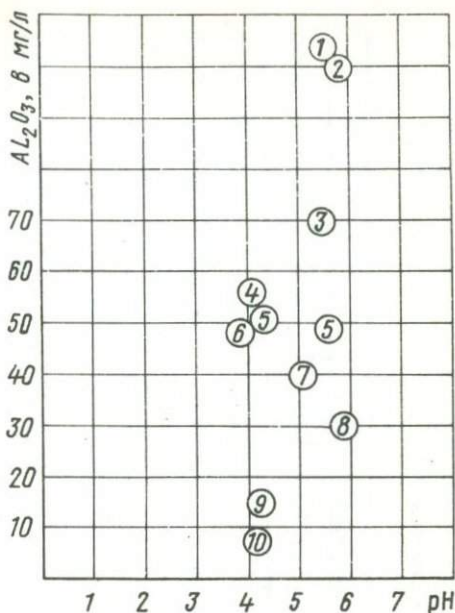
Интенсивность разложения нефелина за одни сутки различными кислотами

Кислота	рН кислот	рН вытяжки	Содержание, мг/л в вытяжках				
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма
Серная	2,34	3,95	66,0	48,0	45,6	14,4	174,0
Соляная	2,30	4,10	67,0	57,0	39,3	14,4	177,7
Винная	2,87	5,57	331,1	103,0	40,4	8,5	483,0
Лимонная	3,00	5,85	317,0	100,0	40,4	8,7	466,1
Щавелевая ¹	2,65	5,48	70,18	70,0	32,1	12,2	184,5
Фульвокислота А ₁	2,87	4,32	67,9	51,2	31,2	11,1	161,4
из Вh	2,70	5,65	92,4	49,1	37,1	16,4	195,0
Гуминовая кислота из Вh	3,08	5,92	78,0	30,0	39,1	10,8	157,9
Гуминовая кислота из А ₁	2,92	5,10	39,0	40,3	17,5	5,9	102,7
Аспарагиновая	3,05	4,25	34,0	15,0	33,0	11,0	93,0
Янтарная	3,72	4,25	40,0	8,0	24,0	23,0	95,0
Вода	6,40	8,05	2,6	0,2	6,1	1,9	10,8

¹ По данным Л.А. Матвеевой и З.С. Рождественской.

Фиг. 26. Количество Al_2O_3 , извлекаемое из нефелина за одни сутки различными кислотами

1 - винная; 2 - лимонная; 3 - щавелевая; 4 - соляная; 5 - фульвокислоты из B_h подзола; 6 - серная; 7 - гуминовая из A₁ подзола; 8 - гуминовая из B_h подзола; 9 - аспарагиновая; 10 - янтарная



Такая же картина получается и при разложении биотита. Общий вынос химических компонентов при его разложении составляет в мг/л: оксикислотами - 81; минеральными кислотами 66-62; фульвокислотами из горизонта B_h 71-74. Сумма растворенных элементов при разложении биотита водой равна 14 мг/л. Действие на минералы гуминовых кислот несколько слабее фульвокислот.

Все вышеописанные эксперименты по разложению минералов были поставлены в статических условиях. Рекогносцировочно нами было проведено два опыта по разложению нефелина и биотита лимонной кислотой в динамических условиях, т.е. в условиях проточного раствора кислоты, просачивающегося в виде капель через один грамм вещества в течение суток. В отличие от опытов в статических условиях, в новых экспериментах образец заливался в течение трех суток новыми порциями кислоты, в результате чего мы получили первый слив через сутки, второй слив через двое суток и третий слив через трое суток. Растворы каждого слива, предварительно отфильтрованные через мембранные фильтры, анализировались отдельно.

Поставленные эксперименты позволили нам установить следующее. Во-первых, они показали, что под влиянием проточного раствора лимонной кислоты происходило значительно большее разложение биотита с почти утроенным выносом SiO_2 и Al_2O_3 (табл. 61) по сравнению с теми же опытами, где минерал и кислота взаимодействовали в неподвижных условиях с периодическим встряхиванием этой смеси от руки. Разложение нефелина и в том, и в другом

Таблица 60

Интенсивность разложения биотита за одни сутки различными кислотами

Кислота	рН кислоты	рН вытяжки	Содержание, мг/г							
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма
Винная	2,87	3,11	25,8	15,0	15,0	1,6	12,6	2,2	9,4	81,6
Лимонная	3,00	3,36	24,3	15,5	14,0	-	13,4	4,3	9,4	80,9
Серная	2,34	2,52	10,2	15,0	18,6	0,04	8,0	1,2	12,7	65,7
Соляная	2,30	2,48	9,6	12,0	17,0	0,04	8,0	2,5	12,7	61,8
Фульвокислота из A ₁ подзола	2,60	2,83	14,0	17,0	18,0	0,67	10,0	3,4	11,3	74,4
Фульвокислота из Bh	2,70	3,16	8,9	14,0	16,6	1,0	10,0	4,3	16,8	71,6
Щавелевая ¹	2,65	2,96	13,0	16,1	20,0	1,25	4,0	2,2	12,2	68,7
Ульминовая из Bh ¹	2,70	3,00	10,19	12,0	16,1	1,10	5,0	0,8	10,2	55,4
Гуминовая из Bh	3,08	3,80	6,6	Не обн.	2,4	Не обн.	2,7	5,5	9,0	26,2
Вода	6,40	7,60	1,25	Не обн.	Не обн.	Не обн.	1,0	2,9	8,9	14,0

¹ По данным Л.А. Матвеевой и З.С. Рождественской.

Таблица 61

Разложение нефелина и биотита лимонной кислотой в разных условиях эксперимента

рН вытяжки	Содержание, мг/л в вытяжках							Слив
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма	
НЕФЕЛИН								
Статические условия								
5,85	317,0	100,0	-	-	40,4	8,7	466,1	
Динамические условия								
5,94	312,0	129,0	-	-	50,9	16,0	507,9	Первый
4,07	255,0	53,3	-	-	40,4	13,8	362,5	Второй
4,16	278,0	100,0	-	-	42,2	14,5	434,7	Третий
БИОТИТ								
Статические условия								
3,36	24,3	15,5	14,0	13,4	4,3	9,4	80,9	
Динамические условия								
3,05	62,0	35,8	13,0	14,0	10,8	12,5	148	Первый
2,82	51,0	30,5	6,6	10,0	9,9	5,5	113,5	Второй
2,70	12,0	10,3	3,2	6,0	2,2	1,4	35,1	Третий

случаях шло почти одинаково с небольшим увеличением выноса компонентов в условиях проточного раствора.

Во-вторых, оба минерала разлагались наиболее интенсивно в течение первых суток взаимодействия с кислотой, обуславливая наибольшее содержание всех компонентов, а особенно кремнезема и алюминия, именно в растворе первого слива. Растворы второго и третьего слива были уже менее минерализованы. Это значит, что в первую очередь подвергаются разложению и растворению более выветрелые и более тонкодисперсные поверхностные слои минеральных частиц и после их удаления разложение становится значительно слабее. Иными словами, фактор проточного раствора действует так же, как фактор продолжительности времени: сильное разложение в первые моменты с ослаблением или даже прекращением разложения по мере дальнейшего действия кислот.

Соотношения в растворах Si и Al при разложении обоих минералов в статических и динамических условиях сходные.

Представленный фактический материал ясно показывает, насколько сильна роль почвенных гумусовых кислот в природных условиях при выветривании минералов. И эту их силу, несмотря на то, что рН исходных растворов фульвокислот несколько выше, чем рН рас-

творов HCl и H_2SO_4 , можно объяснить их внутренними свойствами и сложным строением.

В связи с тем, что в фульвокислотах различные функциональные группы вступают в реакцию не все сразу, создается постепенная диссоциация водородных ионов по мере их расходования на связывание с металлами. Это обуславливает более длительное действие фульвокислот как агентов выветривания по сравнению с кислотами простого состава. Все эти свойства, а также повсеместное распространение почвенных органических кислот в природе делают их серьезным фактором выветривания минеральной части земной коры.

О РАСТВОРИМОСТИ АЛЮМИНИЯ И КРЕМНЕЗЕМА ПРИ ВЫВЕТРИВАНИИ МИНЕРАЛОВ

Основными вопросами при изучении того или иного генезиса бокситов являются растворимость и подвижность алюминия и возможность его накопления и переноса.

С точки зрения А.Е. Ферсмана (1934) алюминий, вследствие своего малого ионного радиуса и своей способности образовывать основные и кислые соли, должен обладать высокой подвижностью. А.Д. Архангельский (1937) также считал, что перенос растворенных соединений алюминия в природе в виде солей серной и органических кислот совершается в достаточно обширных размерах и на далекие расстояния. Б.Б. Полюнов (1934), напротив, учитывая большое распространение алюминия в породах земной коры и его малое содержание в грунтовых и поверхностных водах, полагал, что по своей подвижности алюминий стоит на последнем месте среди других элементов. По взглядам других авторов глинозем в природных условиях может переноситься достаточно далеко в виде суспензий.

Согласно имеющимся данным по содержанию алюминия и кремнезема в различных водных бассейнах следует, что вынос растворенного глинозема в северных районах выше, чем в тропиках. Анализ речных вод бокситовых месторождений тропических областей свидетельствует о выносе кремнезема из коры выветривания и о накоплении в ней глинозема как остаточного продукта.

Растворимость алюминия и кремнезема и их миграционная способность обусловлены собственными физико-химическими свойствами, степенью устойчивости против факторов выветривания, а также прочностью положения этих элементов в кристаллических решетках.

Существенное влияние на поведение Al в растворах оказывает наличие в природных водах других катионов, как, например, Ca , Mg , фосфатного иона и особенно кремнезема, присутствие которого, как известно по литературным данным (Бушинский, 1958; Яковлева, Сапрыкина, Сидоренко, 1961), сильно снижает растворимость алюминия.

Экспериментальных и аналитических данных о переносе и накопления свободного глинозема, а также о его соотношениях с кремнеземом до сих пор еще очень мало. Результаты, полученные по этому вопросу нами, позволяют предположить, что выветривание минералов под влиянием некоторых минеральных и различных органических кислот может идти по двум направлениям.

При действии кислотами на такие относительно устойчивые минералы, как биотит, лабрадор, альбит, мусковит и клинохлор, вынос из них кремнезема идет в меньшем количестве, чем глинозема, что связано с кислой средой системы разложения, имеющей рН 3,0-3,5, при котором алюминий более подвижен, чем кремнезем. Такой процесс прослежен нами при разложении силикатных минералов серной, винной, лимонной, шавелевой, аспарагиновой кислотами и фульвокислотами из подзолов и красноземов.

Однако в кислых средах, даже при близких значениях рН, пропорциональность выноса Al по отношению к Si у разных минералов различная. Так, например, из биотита Al выносится только в 2 раза больше, чем Si, из мусковита в 2,5-3,0 раза, а из альбита в 5-6 раз (табл. 62). Это доказывает то, что в альбите по сравнению с двумя другими минералами кремнезем удерживается в кристаллической решетке наиболее прочно и, следовательно, труднее из нее извлекается. Напротив, Al здесь имеет, очевидно, менее прочные связи и может легче вымываться или замещаться другим элементом.

Таким образом, в кислых средах при длительном воздействии кислотных агентов на вышеназванные минералы происходит постепенное обогащение остаточных продуктов выветривания кремнеземом и обеднение их глиноземом. Следовательно, в толщах пород, сложенных такими минералами, глинозем накапливается *in situ*, очевидно, не может, он должен выноситься различными растворами в водные бассейны и отлагаться при благоприятных для этого условиях. Это одно из возможных направлений процесса разложения минерального вещества под влиянием почвенных органических кислот.

Другой путь, по которому может пойти процесс выветривания, проявляется при разложении органическими кислотами такого минерала, как нефелин. Как уже отмечалось выше, нефелин, по сравнению с другими минералами, обладает более высокой степенью разложения, что приводит к повышению реакции системы выветривания иногда до рН 5,5-6,0. При таком рН алюминий мало растворим и имеет тенденцию к накоплению, тогда как кремнезем в нейтральных средах обладает более высокой подвижностью. Это наблюдается в наших экспериментах при разложении нефелина оксикислотами и гумусовыми кислотами.

Сказанное согласуется с экспериментальными исследованиями других авторов и может быть сопоставлено с некоторыми процессами, наблюдаемыми в природе. По одним данным (Correns, 1949), относительная растворимость кремния при малых его концентрациях (0,5-7,0 м-моль/л) увеличивается от кислых сред к щелочным. По дру-

Таблица 62

Вынос кремнезема и алюминия из минералов различными кислотами (за сутки)

Минерал	Кислота	рН	В % от содержания в минерале		Примечание
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	
Лабрадор	Серная	2,68	0,21	0,63	
	Винная	3,30	0,20	0,56	
	ФК из А ₁	3,34	0,19	0,76	
	ФК из Вh	3,50	0,36	1,24	
	Аспарагиновая	3,80	0,14	0,33	
	Янтарная	3,93	0,11	0,22	
Мусковит	Серная	3,46	0,71	1,98	
	Винная	3,92	0,67	2,48	
	ФК из А ₁				
	подзола	2,70	0,26	0,63	
	Аспарагиновая	4,00	0,18	0,44	
	Янтарная	3,92	0,18	0,47	
Альбит	ФК из Вh	3,36	0,26	1,31	
	ФК из А ₁				
	краснозема	3,10	0,15	0,87	
	ФК из А ₁				
	подзола	2,98	0,16	0,96	
Биотит	Серная	2,56	0,44	1,00	
	ФК из Вh	3,30	0,52	1,04	
	ФК из А ₁				
	подзола	2,84	0,44	0,99	
	ФК из А ₁				
	краснозема	3,08	0,41	0,90	
Нефелин	Серная	3,95	1,53	1,42	
	То же	4,20	1,61	1,01	
	Соляная	4,10	1,55	1,68	
	Аспарагиновая	4,25	0,79	0,45	
	Винная	5,57	7,68	3,05	
	Лимонная	5,85	7,35	2,96	
	ФК из Вh	5,64	2,14	1,45	
Нефелин	ФК из красно-				
	земов	3,85	0,79	0,82	За 30 мин.
	То же	4,28	0,82	0,93	За один час.
	"	4,25	0,42	0,35	За пять часов
	"	5,00	0,23	0,11	За сутки
	ФК из А ₁				
	подзола	4,78	0,20	0,63	За один час
То же	5,02	0,17	0,04	За сутки	

гим данным (Соколова, Листова, Вайнштейн, 1956), кремнезем при его концентрациях в растворах до 100 мг/л может находиться почти полностью в растворенном состоянии в интервалах pH от 3,5 до 9,0. О малой растворимости алюминия в нейтральных средах хорошо известно по кривой Мэджистеда (Magistad, 1925).

Нашими экспериментами установлено, что сильное разложение нефелина приводит к выпадению из пересыщенных растворов кремнезема и алюминия обратно в осадок, который предположительно представляет собой или фульват алюминия, поскольку одновременно с алюминием уменьшается содержание в растворах и органического вещества, или какой-либо нерастворимый алюмосиликатный гель. Не исключена возможность образования осадков того и другого типа.

Таким образом, рассмотренный процесс разложения нефелина мог бы привести в конечном итоге к накоплению в нефелиновых породах Al и к относительному выносу из них Si. Такие случаи в природе известны. Возможно, что этим путем происходит накопление гиббсита в нефелиновых сиенитах в Арканзасе, а также объясняется процесс замещения кварца гиббситом в коре выветривания девона и карбона в северо-западном Казахстане (Лисицина, 1956).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время в геологической литературе окончательно установилось мнение о том, что основным источником свободного глинозема являются породы формирующихся во влажных тропиках и субтропиках кор выветривания, в верхних зонах которых при наличии полного или сокращенного профиля происходит накопление минералов свободного глинозема, чаще на породах основного и реже кислого состава.

Менее ясным является вопрос об источнике глинозема при образовании осадочных бокситовых месторождений в геосинклинальных областях, однако большинство исследователей склонны считать, что они также тесно связаны с корами выветривания, хотя не до конца установлен механизм и формы переноса свободного глинозема.

Возможность образования минералов свободного глинозема можно представить только в результате полного разложения алюмосиликатных пород. Очевидно, наиболее благоприятные условия глубокого химического разложения минералов создаются в верхних зонах коры выветривания, где наблюдается максимальная неравновесность выходящих на поверхность свежих пород с поступающими в кору растворами.

Большой сложностью в изучении процессов выветривания является тот факт, что большинство химических реакций (разрушение минерала, выщелачивание, гидратация, гидролиз, комплексообразование), происходящих при взаимодействии твердой фазы с раствором, осуществляется одновременно.

Конечный результат такого химического взаимодействия в системе порода (твердая фаза) – раствор будет зависеть от сочетания многочисленных факторов выветривания и значения констант химических реакций.

В данной работе разбиралось влияние главным образом тех факторов, которые связаны с характеристикой структурных особенностей и химического состава твердой фазы и состава и свойств раствора в смысле степени его агрессивности. Поскольку процесс химического выветривания осуществляется только в присутствии воды, одним из ведущих факторов являются также химические свойства воды и элементов, входящих в состав исходных пород, их растворимость в меняющихся условиях среды, способность к комплексообразованию и гидролизу, которые в конечном счете и определяют подвижность элементов в растворах.

Главное внимание в данной работе было уделено двум вопросам: 1) возможности мобилизации алюминия в раствор с выяснением необходимых для этого условий и 2) возможности нахождения и сохранения его в растворе с установлением форм растворимых соединений алюминия и их устойчивости в растворах в зависимости от кислотно-основных условий среды, температуры, природы минерального или органического аниона и некоторых других факторов.

О механизме разрушения минералов и мобилизации алюминия в растворе. Вопрос мобилизации Al из минералов тесно связан со структурными особенностями минерала, формой вхождения, типом связи и координацией его в полиэдрах, а также энергией решеток и энергией образования минералов, которые контролируют не только порядок их кристаллизации, но и стабильность и термодинамическую восприимчивость их к выветриванию.

Большой собственный экспериментальный материал и данные других советских и зарубежных исследователей позволяют сделать вывод о том, что определяющим фактором в интенсивности разрушения минералов является именно этот фактор. Вот почему для всех реагентов получается один и тот же ряд устойчивости минералов к выветриванию: нефелин < лабрадор < биотит < альбит < мусковит < клинохлор < каолинит. Устойчивость алюмосиликатов в этом ряду к разложению определяется количеством тетраэдрического Al в структуре минерала, количеством и качеством изоморфных замещений в катионной части структуры и в октаэдрах.

Посторонние примеси, изоморфные и нестехиометрические замещения одних элементов (главным образом катиона) другими в октаэдрических и тетраэдрических слоях сильно ослабляют отдельные связи в минералах, вследствие чего такие минералы легче разрушаются при химическом взаимодействии с агентами выветривания (например, биотит легче разрушается, чем мусковит), как правило, такие элементы легче выносятся в раствор, чем элементы основных структурных единиц в соответствии с законами растворимости.

Почти все алюмосиликаты, подвергающиеся в поверхностных условиях выветриванию, являются труднорастворимыми соединениями. По своему составу они могут быть отнесены к гетеродесмическим соединениям. Входящие в их структуру элементы обладают разным электронным строением, разными радиусами ионов, плотностью заряда, электроотрицательностью и т.д. Вследствие этого химические связи, в которых они участвуют, имеют разный характер. Наиболее ковалентными и прочными связями в структуре этих минералов являются кремнекислородные связи $Si - O - Si$, химически уязвимыми — более ионногенные связи элементов первой и второй групп.

Проведенные эксперименты убедительно показывают, что разрушение минерала в водных растворах всегда начинается с преимущественным разрывом более ионногенных связей, разрыв кремнекислородных связей требует наибольших затрат энергии. Большое сродство алюминия (IV) с кислородом делает алюмокислородные связи в алюмосиликатах также прочными, однако в силу различия заряда

у ионов Al и Si (что создает избыток отрицательного заряда у атомов кислорода) и наличия разницы в величинах электроотрицательности у атомов Al и Si, пары электронов в связях алюминия с кислородом сильнее сдвинуты в сторону кислорода, чем в случае с кремнием. Это вносит больший процент ионности в связь алюминия с кислородом. Поэтому при разрушении алюмосиликатов в средах, где алюминий может присутствовать в растворенном состоянии, алюмокислородные связи легче разрушаются, чем кремнекислородные и мы наблюдаем его преимущественный выход из минералов в раствор в сравнении с кремнием.

В связи с энергетической неравноценностью отдельных связей в минералах при взаимодействии их с растворами мы имеем чаще всего инконгруэнтный тип разрушения минерала, когда состав раствора отличается от состава минерала. При увеличении затрат энергии с повышением температуры, ростом концентрации водородных ионов, времени взаимодействия, а также при повторных обработках минерала свежим раствором — в раствор выходят повышенные количества кремнекислоты (это можно было увидеть в наших опытах по изменению соотношений выходящих в раствор элементов), что приближает процесс разрушения минерала к типу конгруэнтного растворения.

Поскольку в обычных слабокислых, нейтральных и слабощелочных условиях среды наименее растворимыми из основных структурных элементов являются железо и алюминий, то разрушение минералов в этих средах, в отсутствие органических соединений, приводит к выносу в раствор путем диффузии главным образом щелочей, кальция, магния и кремнекислоты. Освобождающиеся при этом соединения Al и железа остаются в реакционном слое вблизи поверхности раздела фаз, т.е. практически на поверхности разрушаемого кристалла. В таких условиях железо и алюминий являются мало подвижными элементами.

Хотя взаимодействие диполей воды с расположенными на поверхности минералов атомами может привести к значительному ослаблению полярных связей, окончательный разрыв последних осуществляется лишь под действием более активных водородных ионов и последующей реакции нуклеофильного замещения OH^- ионом (или другим анионом). Этому способствуют малые размеры H^+ иона (ядро), высокая плотность электрического заряда и отсутствие электронной оболочки, что открывает возможность водородному иону вторгнуться в сферу действия электрических полей атомов кислорода, связанных с тетраэдрическим Al и несущим избыток отрицательного заряда, и тем самым вступить в химическое взаимодействие с его внешними электронами. Происходит уменьшение энергии в Si — O — Al связи, освобождение d орбит Si и Al, открывающих возможность взаимодействия их с OH^- ионами раствора с образованием нестойкого пятикоординированного промежуточного комплекса, распадающегося далее с разрывом Si — O — Al связи. В том же направлении действует и температурный фактор. Вот почему с увеличением кон-

центрации водородных ионов в присутствии кислот мы наблюдаем резкое увеличение (в десятки-сотни раз) выхода в раствор ряда элементов, в том числе Si, Al и Fe. Однако одновременно с освобождением отдельных ионов или группировок атомов из минерала осуществляется процесс взаимодействия их с молекулами или ионами раствора, т.е. вступают в действие реакции обмена, комплексообразования, присоединения. Именно в этот момент решается дальнейшая судьба Al и Fe, отчасти и Si, Mg, Ca. В случае образования нерастворимых в данной среде соединений, они остаются здесь же на месте. В случае образования растворимых соединений, Al и Fe могут диффундировать из приповерхностного реакционного слоя в свободный объем воды, находящейся в порах и трещинах породы, аналогично легкорастворимым ионам Na и K, и приобретают возможность к передвижению.

Такая возможность осуществляется для Al и Fe либо в сильно кислых средах с $pH < 5,0$, либо в присутствии органических соединений, образующих с ними растворимые комплексные соединения.

Естественно, что дальность переноса алюминия и железа зависит главным образом от соотношения констант устойчивости образующихся комплексов и произведения растворимости гидроокисных соединений этих элементов, которые очень малы. Иногда такое осаждение происходит в пределах самой коры выветривания, иногда на близких расстояниях от нее. Не следует забывать в данном случае возможность окисления до конечных продуктов минерализации (CO_2 и H_2O) самих органических соединений в присутствии кислорода и микроорганизмов.

В целом представляется мало вероятным перенос алюминия на далекие расстояния, поскольку он образует менее устойчивые комплексные соединения с органическим веществом, чем железо и ряд других элементов, таких как Ni, Co, Cu и т.д. Таким образом, уже в пределах самой коры выветривания, кроме процесса разрушения пород и минералов, идет осаждение продуктов разложения, причем, как показали наши данные, в одних случаях происходит обогащение выпадающих осадков алюминием: при разрушении фульвокислотами краснозема минералов с каркасной структурой (нефелин, альбит); при разрушении щавелевой кислотой биотита и нефелина осадок также обогащается железом и алюминием; в других случаях в составе осадка преобладают соединения кремния, магния и кальция, например, при разрушении клинохлора и лабрадора фульвокислотами. Это указывает на то, что описанные выше процессы чрезвычайно сложны и состав образующихся синтетических продуктов сильно зависит от состава раствора.

В наших экспериментах было показано, что фульвокислоты, формирующиеся в верхнем горизонте субтропических красноземных почв, дают растворимые комплексные соединения с алюминием во всем интервале pH, с минимальной растворимостью в 30-32 мг/л Al_2O_3 при $pH=4,0$ и поэтому они способны разрушать не только

такие неустойчивые минералы, как нефелин, но даже труднорастворимые каолинит и гиббсит (последний во всем интервале pH), перевода в раствор алюминий в количествах от десятых долей мг/л до нескольких мг/л при концентрации фульвокислот около 10^{-3} н.

Отметим также, что многие органические кислоты при повышении температуры значительно увеличивают мобилизацию в раствор не только алюминия, железа, но и кремния, выход которого в растворы этих кислот примерно в два раза выше, чем в растворы серной кислоты той же концентрации. Причина заключается в увеличении степени диссоциации карбоксильных групп и разрыва внутри- и межмолекулярных водородных связей в этих соединениях, приводящих к усилению комплексообразования с Al. Более конкретный цифровой материал по выносу алюминия в раствор для разных реагентов можно найти в соответствующих главах предлагаемой работы.

Таким образом, на основе экспериментальных работ наших и других исследователей следует считать доказанным, какую огромную разрушительную работу в породах коры выветривания производит избыток содержания H^+ -иона, основным поставщиком которого в растворах влажных тропических и субтропических зон являются продукты биохимического превращения и распада органических остатков. К числу таких соединений прежде всего следует отнести CO_2 и другие органические вещества кислой природы.

Очевидно, сфера действия CO_2 в основном ограничена пределами коры выветривания, так как вследствие нейтрализации и выхода растворов на поверхность быстро теряется избыток растворенной CO_2 , в результате чего Al теряет свою подвижность, оставаясь в пределах коры выветривания. Более устойчивые растворы фульво и других органических кислот увеличивают возможность перемещения его за пределы коры выветривания.

Устойчивость алюминия в растворах и формы его нахождения. В течение всей истории развития учения о генезисе бокситовых месторождений всегда стоял и стоит до сих пор вопрос о растворимости и подвижности алюминия, и о возможности его переноса и накопления.

Экспериментально установлено, что растворимость алюминия и его миграционная способность обусловлены, с одной стороны, степенью устойчивости при выветривании алюмосодержащих минералов, с другой, затем физико-химическими условиями среды и в значительной мере зависят от вида воздействующего на эти минералы биохимического агента. Все эти факторы определяют растворимость алюминия и обуславливают различные формы его нахождения как в самой воде, так и в водных растворах минерального или органического происхождения.

Фактические данные показывают, что мобилизованный из минералов в растворы органических кислот алюминий может находиться при разных значениях pH в растворимом или нерастворимом состоянии, в виде коллоидов или в ионной форме, а также в виде гидратов и комплексных органо-минеральных соединений.

По представлениям, изложенным в классических работах, в кислых средах с рН 3,0-2,5 в водных растворах преобладают положительно заряженные соединения алюминия, представляющие собой аква-комплексы вида $Al(H_2O)_6^{3+}$. При повышении рН часть ионов H_2O постепенно замещается на гидроксил $(OH)^-$, и заряд комплексного катиона алюминия уменьшается, что может привести к образованию труднорастворимого соединения - $Al(OH)_3$ в средах с рН 5,0-8,0. При избытке ионов $(OH)^-$ в сильно щелочных условиях происходит растворение соединений алюминия с образованием отрицательно заряженных гидрокомплексов $Al(OH)_4^-$ и полимерных анионов.

Полученный нами экспериментальный материал показывает, что формы нахождения алюминия и степень его растворения в чистой воде и в водных растворах органических кислот при одних и тех же значениях рН - различны. Кривая растворимости алюминия в воде, полученная в свое время Магистадом, а затем повторенная нами (см. главу 6, фиг. 7, а и б), свидетельствует о минимальной постоянной растворимости Al в нейтральных средах, между рН 5,0 и 7,5. Пределы произведения растворимости по разным авторам составляют от $2,1 \cdot 10^{-32}$ (для свежесаженной аморфной гидроксида) до $1,9 \cdot 10^{-33}$.

Совершенно другие пределы устойчивости алюминия могут быть в растворах природных органических кислот, где образуются комплексные соединения алюминия с органическим веществом. Эти соединения имеют различный характер и различную растворимость в зависимости от рода органического лиганда и рН растворов.

Наличие комплексов в исследованных нами растворах доказано различными методами: метод растворимости, электрофорез на бумаге, количественный электрофорез, потенциометрическое титрование, химический анализ.

Экспериментальными данными установлено, что алюминий, присутствующий в растворах простых оксикарбоновых кислот такого типа как лимонная кислота, имеет очень высокую способность к комплексообразованию. Присутствующий в этих растворах в количестве нескольких десятков мг/л алюминий, часто бывает полностью связан в комплексные соединения, которые являются хорошо растворимыми в широких интервалах рН - от 2 до 10. В кислых и нейтральных средах эти соединения представлены главным образом анионными комплексами, постепенно теряющими свой заряд, но сохраняющими свою устойчивость, т.е. растворимость в более щелочных средах.

В растворах оксикарбоновых кислот более сложного состава, т.е. в фульвокислотах, наблюдалась связь алюминия с органическим веществом несколько иного характера и образовывались комплексы с иными свойствами. В данном случае комплексы алюминия сохраняли свою устойчивость, т.е. находились в растворимом состоянии лишь в сильно кислых и щелочных средах и теряли это свойство при средних значениях рН, выпадая из растворов в виде нерастворимых осадков (см. главу 6, фиг. 3, а, б, в).

Фактические данные позволили установить очень интересное явление, а именно, что границы щелочно-кислотных условий, при которых комплексные соединения Al способны существовать в растворимом состоянии, могут быть смещены в более кислую, или более щелочную сторону в зависимости от того, откуда взяты эти фульвокислоты. Оказалось, что здесь имеют значение не только разные типы почв, но и разные горизонты почвенного профиля.

Результаты экспериментов показывают, что границы pH начала и конца выпадения Al-комплексов из растворов фульвокислот таковы: из красноземов 3,0-6,0; из горизонта Bh подзолов 2,8-6,8; из горизонта A₁ подзолов 3,5-8,0. Выше и ниже указанных границ pH комплексы алюминия растворимы. Также различны пределы pH и для максимального их осаждения: более узкие (pH 4,0) для фульвокислот красноземов и более широкие (pH 4,0-6,5) для фульвокислот из горизонта A₁ подзола.

Таким образом, для комплексных соединений алюминия с фульвокислотами красноземных почв наблюдается более высокая растворимость и неполное осаждение их из растворов. Напротив, менее растворимые соединения алюминия и более полное их осаждение приурочено к горизонту Bh подзола.

Растворимые комплексы алюминия представлены в основном отрицательно заряженными и электронейтральными соединениями. Первые приурочены преимущественно к более кислым средам, вторые - к нейтральным.

Подобные же эксперименты с Fe³⁺ показали, что в интервалах pH от 2,5 до 5,0 железо может находиться в растворах органических кислот частично в виде нерастворимого комплекса (осадка) и частично в виде растворимого комплекса, вследствие его неполного осаждения. По сравнению с алюминием комплексы Fe³⁺ более способны к миграции, максимальное их осаждение сдвинуто в более кислую сторону pH и пределы осаждения более узкие (pH 3-4). В природных условиях процесс комплексообразования алюминия с фульвокислотами, существующими в почвах в своем естественном состоянии, сложный и может иметь различные направления, вследствие присутствия многих катионов Ca, Mg, Al, Fe, а также SiO₂ в самих фульвокислотах. Все это накладывает отпечаток как на образование комплексных соединений, так и на их растворимость и осаждение (см. главу 6).

Изложенные здесь данные по осаждению алюминия и железа получены в чистых системах: ФК - Me - NaOH. Природные растворы имеют более сложный состав. Присутствие в них таких элементов, как Si, Ca, Mg и других - могут резко изменить поведение Al и Fe в растворах, при этом могут сместиться границы pH осаждения и быть иные формы выделения этих элементов из растворов. На этот факт указывают наши экспериментальные исследования по разложению минералов природными органическими кислотами. Выяснение всех этих деталей требует постановки специальных экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

- Аарнио Б.А. О выпадении окислов железа и алюминия в песчаных и щебенчатых почвах Финляндии. - Почвоведение, 1915, №2, 3.
- Александрова Л.Н. О механизме образования гумусовых веществ и процессах превращения их в почве. Гумус и биологическая аккумуляция элементов в почве. - Записки Лен. с.-х. ин-та, 1966, т. 105, вып. 1.
- Александрова Л.Н. Процессы гумусообразования в почве. - В кн. "Гумусовые вещества почвы". - Записки Лен. с.-х. ин-та, 1970, т. 142.
- Александрова Л.Н., Лужин М.Ф. Влияние условий разложения на соотношение процессов минерализации и гумификации растительных остатков. - Записки Лен. с.-х. ин-та, 1966, т. 105, вып. 1.
- Александрова Л.Н., Лужин М.Ф. Источники гумусовых веществ в почве. - В кн. "Гумусовые вещества почвы". - Записки Лен. с.-х. ин-та, 1970, т. 142.
- Александрова Л.Н., Дорфман Э.М., Юрлова О.В. Органо-минеральные производные гумусовых веществ в почве. - В кн. "Гумусовые вещества почвы". - Записки Лен. с.-х. ин-та, 1970, т. 142.
- Андреева И.М. О процессах превращения воднорастворимых гумусовых веществ. - Записки Лен. с.-х. ин-та, 1966, т. 105, вып. 1.
- Архангельский А.Д. Типы бокситов СССР и их генезис. - В кн. "Труды конференции по генезису руд железа, марганца и алюминия". Изд-во АН СССР, М.-Л., 1937.
- Блох А.М. Структура воды и геологические процессы. Изд-во "Недра", 1969.
- Богатырев Б.А. Мезозойская кора выветривания юго-западных отрогов Гиссарского хребта. - В сб. "Кора выветривания", вып. 11, 1970.
- Борнеман-Старынкевич И.Д. Руководство по расчету формул минералов. Изд-во "Наука", 1964.
- Бронева В.А., Михайлов Б.М. К геохимии алюминия в зоне гипергенеза. Растворы окислов и гидроокислов алюминия. - Литология и полезные ископаемые, 1970, №6.
- Бронева В.А., Михайлов Б.М. К геохимии алюминия в зоне гипергенеза. Поведение алюминия в смешанных растворах (алюминий и кремний). - Литология и полезные ископаемые, 1971, №2.
- Бушинский Г.И. О генетических типах бокситов. - В кн. "Бокситы, их минералогия и генезис". Изд-во АН СССР, 1958.
- Бушинский Г.И. Успехи изучения генезиса бокситов за последние десять лет (1955-1965). - В кн. "Генезис бокситов". Изд-во "Наука", 1966.
- Вернадский В.И. Биогеохимические очерки. Изд-во АН СССР, 1940.
- Вильямс В.В. Разделение и количественное определение перегнойных кислот почвы. - Изв. ТСХА, 1965, №2.
- Виноградов А.П., Бойченко Е.А. Разрушение каолина диатомовыми водорослями. - Докл. АН СССР, 1942, т. 37, №4.

- Виноградов А.П. Биогеохимические провинции. – Труды юбил. сессии, посвящ. столетию со дня рожд. В.В. Докучаева. Изд-во АН СССР, 1949.
- Вишняков А.П., Рабинович С.А. Влияние органических кислот почвы на подвижность железа. – Труды ЛОВИУА, 1935, вып. 36.
- Гинзбург И.И. К вопросу об энергетике процессов выветривания аллювиальных силикатов. Материалы III пленума комиссии по изучению глин (информационный бюллетень). Изд-во АН СССР, 1961.
- Гинзбург И.И., Яшина Р.С., Матвеева Л.А. и др. Разложение некоторых минералов органическими кислотами. – В сб. "Химия земной коры", т. 1. Изд-во АН СССР, 1963.
- Гинзбург И.И., Беляцкий В.В., Матвеева Л.А. и др. Разложение минералов органическими кислотами. – В сб. "Экспериментальные исследования по разложению минералов органическими кислотами". Изд-во "Наука", 1968.
- Гладковский А.К., Ушатинский И.Н. О минеральном составе главнейших бокситовых месторождений мира. Происхождение глиноземных минералов и бокситов. – В сб. "Закономерности формирования и размещения полезных ископаемых на Урале", т. 3. Изд-во АН СССР, Уральский филиал, 1964.
- Громов Б.В. Микрофлора скальных и примитивных почв некоторых северных районов СССР. – Микробиология, 1957, т. 26, вып. 1.
- Дьяконова К.В. Железогумусовые комплексы и их роль в питании растений. – Почвоведение, 1962, №7.
- Ермолаев М.М. Вычисление значений свободных энергий некоторых гипергеновых минералов на основе предположения о стационарности химических потенциалов и концентраций главных элементов в водах мирового океана. – В сб. "Миграция химических элементов при процессах выветривания". Изд-во "Наука", 1966.
- Ершова А.И. Некоторые данные по изучению разлагающего действия гумусовых кислот на минералы. – В сб. "Кора выветривания". Изд-во "Наука", 1968, №10.
- Зонн С.В. Введение в изучение почв субтропиков и тропиков. Ч. II. Главнейшие типы почв. Изд. Моск. ун-та "Дружба народов" им. Патриса Лумумбы, 1970.
- Казаков А.В., Соколова Е.И., Вайнштейн А.З. Системы равновесий гидроокисей и окисей железа в растворах его хлорных и серноокислых солей. – В сб. "Минералогические и физико-химические исследования некоторых осадочных пород и полезных ископаемых". – Труды ГИН АН СССР, 1957, вып. 152.
- Казанский А.Ф. К микрофлоре Новой Земли. – Труды Полярной комиссии АН СССР, вып. 7, 1932.
- Каррер П. Курс органической химии. Изд-во "Хим. лит.", Л., 1962.
- Кауричев И.С., Иванова Т.Н., Ноздрунова Е.М. О содержании низкомолекулярных кислот в составе воднорастворимого органического вещества почв. – Почвоведение, 1963, №3.
- Кауричев И.С., Ноздрунова Е.М. Условия образования и масштабы миграции органоминеральных соединений в почвах таежно-лесной зоны. – Изв. ТСХА. Изд-во "Колос", 1969, №3.
- Келлер У.Д. Основы химического выветривания. – В сб. "Геохимия литогенеза". ИЛ, 1963.
- Киреев В.А. Краткий курс физической химии. Изд-во "Химия", 1969.
- Ковалев В.А., Генералова В.А. О взаимодействии гуминовых и фульвокислот торфяных почв с железом. – Почвоведение, 1967, №9.
- Коновалова М.М. Органическое вещество почвы. Изд-во АН СССР, 1963.

- Кононова М.М., Александрова И.В. Биохимия и плодородие почв. Тезисы научн. докл. I Межвузовской конференции. М., 1967.
- Кононова М.М., Титова Н.А. Применение метода электрофореза на бумаге для фракционирования гумусовых веществ почвы и изучения их комплексных соединений с железом. - Почвоведение, 1961, №11.
- Крешков А.П., Ярославцев А.А. Курс аналитической химии. Качественный анализ. Госхимиздат, М., 1954.
- Крисс А.Е. Микроорганизмы тундровых и полярно-пустынных почв Арктики. - Микробиология, 1947, т. 14, вып. 5.
- Куземкина Е.Н. Никеленосная кора выветривания на ультрабазах Кольского массива. - В кн. "Кора выветривания на серпентиновых массивах". Изд-во "Наука", 1965.
- Кузнецов В.И. Иониты как аналитические реагенты. - Труды Комиссии по аналитической химии, т. 6 (9), 1955.
- Кувковский Е.Г. Закономерности в структурных превращениях минералов при выветривании. - Материалы семинара по геохимии гипергенеза и коры выветривания. Минск, 1969.
- Левандо Е.П., Красикова В.М., Киселева Е.В. и др. Исследование растворимости метаникрита и хлоритамфиболового сланца в природных органических кислотах в связи с изучением условий бокситообразования. - В сб. "Миграция химических элементов при процессах выветривания". Изд-во "Наука", 1966.
- Левашкевич Г.А. Взаимодействие гумусовых кислот с ионными формами железа и алюминия. - В сб. "Кора выветривания", 1968, №10.
- Лисицина Н.А. О гиббситовой коре выветривания Батумского побережья Кавказа. - В сб. "Кора выветривания", 1962, вып. 4.
- Лисицина Н.А. О замещении кварца гиббситом. - Докл. АН СССР, 1956, т. 109, №5.
- Лисицина Н.А. Закономерности распределения и вынос химических элементов при формировании кор выветривания основных пород. Автореф. докт. диссертации, М., 1969.
- Листова Л.П., Бондаренко Г.П. Растворение сульфидов свинца, цинка и меди в окислительных условиях. Изд-во "Наука", 1969.
- Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Изд-во "Химия", М., 1971.
- Лоугнен Ф.К. Некоторые вопросы выветривания силикатных минералов. - В кн. "Вопросы геологии и минералогии бокситов". Изд-во "Мир", 1964.
- Манская С.М., Дроздова Т.В., Емельянова М.П. Связывание меди различными формами природных органических соединений. - Почвоведение, 1958, №6.
- Манская С.М., Дроздова Т.В. Геохимия органического вещества. Изд-во "Наука", 1964.
- Матвеева Л.А. Некоторые вопросы разложения минералов простыми органическими кислотами. - В сб. "Кора выветривания". Изд-во "Наука", 1968, №10.
- Матвеева Л.А., Рождественская З.С. Влияние времени воздействия органических кислот на разложение минералов. - В сб. "Экспериментальные исследования по разложению минералов органическими кислотами". Изд-во "Наука", 1968.
- Матвеева Л.А., Рождественская З.С. О влиянии температуры на разложение биотита и нефелина природными органическими кислотами. - В сб. "Кора выветривания", 1972, №12.

- Михайлов Б.М. Некоторые вопросы геохимии древней коры выветривания. — Материалы совещ. по исследованию и использованию глины. Львовский гос. ун-т им. Ивана Франко, 1957.
- Морозов С.С. Изменение химического состава, физических и физико-химических свойств магматических горных пород и минералов при взаимодействии с водными растворами. — В сб. "Растворение и выщелачивание горных пород", 1957.
- Назаренко В.А., Невская Е.М. Спектрофотометрическое определение констант моноядерного гидролиза ионов алюминия. — Неорг. хим., 1969, т. 14, вып. 12.
- Некрасов Б.В. Основы общей химии. Изд-во "Химия". Т. 2, 1967; Т. 1, 1969.
- Никитина А.П. Древняя кора выветривания кристаллического фундамента Воронежской антеклизы и ее бокситоносность. Изд-во "Наука", 1968.
- Никитина А.П., Витовская И.В., Никитин К.К. Минералого-геохимические закономерности формирования профилей и полезных ископаемых коры выветривания и некоторые вопросы их изучения. Изд-во "Наука", 1971.
- Орлов Д.С., Гриндель Н.М. Спектрофотометрическое определение содержания гумуса в почве. — Почвоведение, 1967₁, №1.
- Орлов Д.С., Гриндель Н.М. Еще о спектрофотометрическом методе определения содержания гумуса в почве. — Почвоведение, 1967₂, №8 (2).
- Парфенова Е.И. Исследование примитивных горно-луговых почв на диоритах хребта Магишо (Сев. Кавказ). — Труды Почвенного ин-та им. В.В. Докучаева, 1950, т. 34.
- Педро Ж. Экспериментальные исследования геохимического выветривания кристаллических пород. Изд-во "Мир", М., 1971.
- Педро Ж., Беррье Ж. Об экспериментальном выветривании каолинита и его преобразовании в бёмит под действием воды. — В кн. "Экспериментальные исследования геохимического выветривания кристаллических пород". Изд-во "Мир", М., 1971.
- Пейве Я.В. Биохимия почв. Гос. изд-во с.-х. литературы, журналов и плакатов, 1961.
- Перельман А.И. Геохимия ландшафта. Изд-во "Высшая школа", 1966.
- Перельман А.И. Геохимия эпигенетических процессов. Изд-во "Недра", 1968.
- Полынов Б.Б. Кора выветривания. Т. 1. Л. Изд-во АН СССР, 1934.
- Полынов Б.Б. Первые стадии почвообразования на массивнокристаллических породах. — Почвоведение, 1945, №7.
- Полынов Б.Б. Основные идеи о генезисе элювиальных почв в современном освещении. — Юбил. сб., посвящ. 30-летию Вел. Окт. соц. революции, ч. 11, Изд-во АН СССР, 1947.
- Пономарева В.В. О методах выделения и химической природе фульвокислот. — Почвоведение, 1947, №12.
- Пономарева В.В. Новые данные к познанию подзолообразовательного процесса. — Вестник ЛГУ, 1950, №7.
- Пономарева В.В. Теория подзолообразовательного процесса. Изд-во "Наука", 1964.
- Пономарева В.В., Рагим-Заде А.И. Сравнительное изучение фульвокислот и гуминовых кислот как агентов разложения силикатных минералов. — Почвоведение, 1969, №3.
- Ройзин М.Б. Микрофлора скал и примитивных почв высокогорной арктической пустыни. Ботанический журнал, т. 45, №7, 1960.

- Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. Изд-во АН СССР, 1957.
- Сапрыкина Н.В. О миграции алюминия в коре выветривания казказских субтропиков. - Мин. сырье, 1963, вып. 7.
- Северин С.А. Бактериологическое население нескольких образцов почв из дальнего Севера. - Вестник бактер. агроп. станши, 1909, №15.
- Синицын В.М. Введение в палеоклиматологию. Изд-во "Недра", 1967.
- Соколова Е.И., Листова Л.П., Вайнштейн А.З. Ферросиликатные и ферросиликатные сульфатные и хлоридные системы равновесия. - Труды ГИН. Изд-во АН СССР, 1956, вып. 3.
- Соколова Е.И. О комплексных соединениях железа и алюминия с низкомолекулярными органическими кислотами. - В сб. "Миграция химических элементов при процессах выветривания". Изд-во "Наука", 1966.
- Соколова Е.И. О разложении нефелина и биотита гумусовыми кислотами. - В сб. "Кора выветривания", 1968, №10.
- Соколова Е.И., Нужденковская Т.С. Некоторые экспериментальные исследования по разложению нефелина и биотита. - В сб. "Экспериментальные исследования по разложению минералов органическими кислотами". Изд-во "Наука", 1968.
- Соколова Е.И., Нужденковская Т.С. О процессах разложения минералов и выносе алюминия гумусовыми кислотами. - В сб. "Кора выветривания". Изд-во "Наука", 1971, №12.
- Соколова Е.И., Нужденковская Т.С. Влияние pH на поведение комплексов алюминия и железа в растворах органических кислот. - В сб. "Кора выветривания". Изд-во "Наука", 1973, №12.
- Соколов Д.С. О связи между растворяющей способностью и структурой водных растворов. - В сб. "Растворение и выщелачивание горных пород". Гос. изд-во литературы по строительству и архитектуре, 1957.
- Соколов Д.С. Основные условия развития карста. М., Госгеолтехиздат, 1962.
- Страхов Н.М. Основы литогенеза. Т. 1 и 2. Изд-во АН СССР, 1962.
- Сушкина Н.Н. Об особенностях микрофлоры арктических почв. - Почвоведение, 1960, №4.
- Таусон Л.В. Об энергии решеток силикатов. - Докл. АН СССР, 1949, т. 67, №4.
- Титова Н.А. Железогумусовые комплексы некоторых почв. - Почвоведение, 1962, №12.
- Фагелер П. Основы учения о почвах субтропических и тропических стран. М., Изд-во Сов. секции междунар. ассоц. почвоведов, 1935.
- Ферсман А.Е. Геохимия. Т. 2. Л., Госхимтехиздат, 1934.
- Фридланд В.М. Почвы и коры выветривания влажных тропиков. Изд-во "Наука", 1964.
- Цюрупа И.Г. Роль микроорганизмов в выветривании алюмосиликатов и образовании подвижных, легкомигрирующих соединений. - В сб. "Кора выветривания". Изд-во "Наука", вып. 13, 1972.
- Черняховский А.Г. Некоторые данные о геохимии алюминия в коре выветривания влажных субтропиков Западного Закавказья. - Докл. АН СССР, 1968, т. 182, №3.
- Чухров Ф.В., Берхин С.И., Ермилова Л.П. и др. К вопросу об аллофанах. - Изв. АН СССР, серия геол., 1964, №4.
- Шокальская З.Ю. Почвенно-географический очерк Африки. М., Изд-во АН СССР, 1948.
- Щербина В.В. Комплексные соединения и перенос химических элементов в зоне гипергенеза. - Геохимия, 1956, №5.

- Щербина В.В. Способы выяснения форм переноса химических элементов в геохимических процессах. - Геохимия, 1962, №11.
- Яковлева М.Н., Сапрыкина Н.В., Сидоренко Г.А. О соосаждаемости гидрата алюминия и кремнекислоты в системе $Al_2O_3 - Na_2O - SiO_2 - SO_3 - H_2O$ при изменении pH. - Мин. сырье, 1961, вып. 2.
- Broadbent F. Soil organic matter-metal complexes. - Soil Sci., 1957, 83, N 6.
- Correns C.W., Engelhardt W. Neue Untersuchungen über die Verwitterung des Kalifeldspates. - Chemie der Erde., 1938, 12.
- Correns C.W. Einführung in die Mineralogie. Springer - Verlag. Berlin, 1949.
- Correns C.W. The experimental chemical weathering of silicates. - Clay minerals. - Bull., 1961, 4, N 26.
- Finck A. Tropische Böden. - Einführung in die bodenkundlichen Grundlagen tropischer und subtropischer Landwirtschaft. Hamburg, 1963.
- Jackson M.L., Scherman G.D. Chemical weathering of minerals in soils. - Advances in Agron., 1953, v.5, N 2.
- Jackson M.L., Swindel L.D. Genetic processes in some residual podzolized soils of New Zealand. - Trans. Int. Congr. soil Sci., 6 Congr. Paris, 1956, v.6.
- Kawaguchi K., Kyuma K. On the complex formation between soil humus and polyvalent cations. - Soil. a. Plant Food., 1959, v. 5, N 2.
- Khanna S., Stevenson F. Metallo-organic complexes in Soils. - Soil Sci., 1962, 93, N 5.
- Magistad O. The aluminium content of the soil solution a. its relation to soil reaction a. plant growth. - Soil Sci., 1925, 20.
- Mandel J., Grauer A., Neuberger C. Solubilization of insoluble matter in Nature. 1,2. - Biochim. et Biophys. Acta, 1952, N 10; 1953, N 14.
- Martell A.E., Calvin M. Chemistry of the metal chelate compounds. - N.Y. Prentice - Hall, 1952.
- Mattson S. The laws of soil colloidal behaviour. 4. Isoelectric precipitates. - Soil Sci., 1931, 31, N 1.
- Mohr E.C.L. The soils of equatorial regions with special reference to the Netherland East India. - Ann-Arbor, 1944.
- Mohr E.C.L., van Baren I.A. Tropical soils. 1954.
- Mortensen L.L. Complexing of Metals by Soil Organic Matter. - Soil Sci., - Soc. Am. Proc., 1963, v.27, N 2.
- Pedro G., Berrier L. Sur l'alteration experimentale de ls kaolinite et sa transformation en boehmite par lessivage a l'eau. - CR. Acad. Sci. Paris, 262, serie D, 1966, N 7.
- Prescot L.A., Pendleton R.L. Laterite and lateritic soils. 1952.
- Rond P., Lipman F. Über die Wirkung der Verschiebung der Wasserstoffionenkonzentration auf Hockungsvorgang beim positiven und negativen Eisenhydroxydsoil. - Biochemische zeitschrift., 1924, Bd. 163.
- Sen K.C., Ganguly P.B., Dhar N.R. Studies on adsorption. V. Coagulation of negatively and positively charged ferric hydroxide soils and of negatively charged antimony sulphide soil by electrolytes. - Jorn. Phys. Chem., 1924, 28, 313.
- Schatz A. et al. Chelation (Sequestration) as a biological weathering factor in pedogenesis. - Proc. Tenn. Acad. Sci., 1954, v.28.

- Schatz A. Bodenbildung und Ertragssteigerung durch Chelatisierung. - Die Umschau, 1954₆, Bd. 55, N 24.
- Schatz A. et al. Significance of lichens as pedogenic (soilforming) agents. - Proc.Tenn. Acad. Sci., 1956, 30.
- Schatz A. Chelation in nutrition, soil microorganisms and soil chelation. The pedogenic action of lichens and lichen acids. - I. Agric a. Food Chem., 1963, 11, N 2.
- Schnitzer M., Skinner S. Organo-metallic interactions in soils. - Soil Sci., 1963_a, 96, N 2.
- Schnitzer M., Skinner S. Organo-metallic interactions in soils. - Soil Sci., 1963₆, 96, N 3.
- Webloy D.M., Henderson M.E.K., Taylor L.F. The microbiology of rocks and weathered Stones. - Journ. of Soil Sci., 1963, v. 14, N 1.
- Wright LR., Schnitzer M. Metallo-organic interactions in podzolization. - Soil Sci.Am.Proc., 1963, v. 27, N 2.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. О роли биоклиматических условий в процессах выветривания горных пород и минералов, Л.А. Матвеева	5
Глава 2. Разложение минералов фульвокислотами из подзолов, Е.И. Соколова	16
Глава 3. Разложение минералов фульвокислотами из красноземов, Е.И. Соколова	36
Глава 4. Роль температурного фактора при выветривании минералов, Л.А. Матвеева и З.С. Рождественская	60
Глава 5. Роль pH и комплексообразования в выносе алюминия в раствор при разрушении минералов, Л.А. Матвеева и З.С. Рождественская	95
Глава 6. О характере комплексообразования алюминия и железа в растворах органических кислот в зависимости от pH среды, Е.И. Соколова	117
Глава 7. Влияние индивидуальных свойств природных органических кислот на вынос алюминия в растворы при разрушении минералов, Е.И. Соколова	139
Заключение, Л.А. Матвеева и Е.И. Соколова	154
Литература	161

Людмила Андреевна Матвеева, Елена Ивановна Соколова
Зинаида Сергеевна Рождественская

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЫНОСА АЛЮМИНИЯ ИЗ МИНЕРАЛОВ В ЗОНЕ ГЕПЕРГЕНЕЗА

Утверждено к печати Институтом геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии АН СССР

Редактор Н.В. Знаменская. Художественный редактор С.А. Литвак
Художник Г.А. Астафьева. Технический редактор В.И. Дьяконова

Подписано к печати 13/XII-74 г. Т - 13477. Усл.печ.л. 10,5
Уч.-изд.л. 11,1. Формат 60 x 90 1/16. Бумага офсетная № 1
Тираж 900 экз. Тип. зак. 921 Цена 1 р. 11 к.

Книга издана офсетным способом

Издательство "Наука", 103717 ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., 21
Офсетное производство типографии № 3 изд-ва "Наука"
Москва, Центр ул. Арбат, 33/12

1 р. 11 к.

1788