

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ
ФОРМ И ПРОЦЕССОВ
ГИПЕРГЕННОЙ
МИГРАЦИИ
ЭЛЕМЕНТОВ**

АКАДЕМИЯ НАУК БССР
Институт геохимии и геофизики

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ
ФОРМ И ПРОЦЕССОВ
ГИПЕРГЕННОЙ
МИГРАЦИИ
ЭЛЕМЕНТОВ**

5192

Минск
Издательство «Наука и техника»
1977



552

Э36

УДК 550.4

К.И.Лукашев, В.К.Лукашев, И.А.Добровольская, И.А.Дербинский, Л.И.Васильева, Р.А.Никитина, Т.Н.Симуткина, Я.И.Аношко, Ц.Н.Клебанова, В.И.Витушко, И.Р.Трапезевская, Л.И.Матрунчик, Т.Т.Тайсаев. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОРМ И ПРОЦЕССОВ ГИПЕРГЕННОЙ МИГРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ. Мн., "Наука и техника", 1977, 178 с.

В работе излагаются основные результаты исследований форм и процессов гипергенной миграции элементов, которые разрабатывались на протяжении ряда лет в Институте геохимии и геофизики АН БССР. В ней обсуждается роль явлений катализа в гипергенных процессах, дана характеристика форм нахождения элементов в горных породах, представлены данные изучения геохимии бора как индикатора палеосолености, условий образования аномалий редкометаллических элементов в почвах и биолитах, геохимии поровых растворов и др.

Рассчитана на широкий круг геологов и геохимиков, занимающихся изучением зоны гипергенеза. Таблиц 43. Иллюстраций 25. Библиография — 245 названий.

Редакторы:

академик АН БССР К.И.Лукашев,
доктор геолого-минералогических наук В.К.Лукашев

Рецензенты:

член-корреспондент АН БССР И.Н.Ермоленко,
член-корреспондент АН БССР В.С.Комаров

Э 20805-023 зак.-77
М316-77

ПРЕДИСЛОВИЕ

В геохимии, как и в других отраслях геологической науки, экспериментальные работы по изучению отдельных процессов и явлений играют исключительно важную роль.

В зоне гипергенеза процессы миграции химических элементов определяются различными факторами и условиями гипергенной среды. Главными из них являются величины pH и Eh , характеризующие кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные условия; способность химических элементов к миграции в водной и воздушной средах; геохимические барьеры (нейтральный, окислительный, восстановительный, органический, сульфат-сульфидный и др.); геохимические формы нахождения элементов и их соединений в компонентах ландшафта (газообразная, коллоидная в растворах, в живых организмах); физические и химические параметры атомов и ионов (радиусы, ионизационные потенциалы, кристаллохимические связи, изотопные соотношения и др.); геохимические парагенезисы, ассоциации и семейства элементов, характерные для минерало- и породообразования, состава живого вещества и др. Особая роль принадлежит живому веществу, выполняющему многообразные биогеохимические функции в биосфере.

Последнее время в изучении геохимических процессов, протекающих в земной коре, используются моделирование и исследование физико-химических свойств горных пород при экстремальных условиях (температура, давление), разных величинах кислотности и щелочности среды и др. Большая роль минеральных и органических катализаторов в геохимических процессах очевидна, но эти вопросы, к сожалению, не получили еще надлежащего развития в экспериментальных работах.

В отделе литологии и геохимии зоны гипергенеза Института геохимии и геофизики АН БССР экспериментальные исследования гипергенных процессов осуществлялись в следующих главных направлениях:

- 1) изучение процессов взаимодействия горных пород и вод;
- 2) исследование взаимодействия минерального и органического вещества;
- 3) выяснение поведения химических элементов в различных процессах;
- 4) моделирование химического разложения пород и минералов.

Данная работа представляет итоги многолетних исследований отдела литологии и геохимии зоны гипергенеза и лаборатории экспериментальной

геохимии, осуществляемых под общим руководством доктора геолого-минералогических наук В.К.Лукашева и кандидата геолого-минералогических наук И.А.Добровольской. В ней выясняются вопросы катализа в гипергенных процессах выветривания полевых шпатов под воздействием фтора в условиях, имитирующих высвобождение его из биотита, дана характеристика форм нахождения элементов в горных породах, представлены результаты изучения геохимии бора как индикатора палеосолености, условий образования аномалий в почвах и биолитах, поровых растворов, осадков и торфов.

Глава I написана К.И.Лукашевым, В.К.Лукашевым; глава II - К.И.Лукашевым, И.А.Добровольской, В.К.Лукашевым, Л.И.Васильевой, Р.А.Никитиной; глава III - В.К.Лукашевым, Т.Н.Симуткиной, Я.И.Аношко; глава IV - В.К.Лукашевым, И.А.Дербинским; глава V - В.К.Лукашевым, Т.Н.Симуткиной, Л.И.Матрунчиком, И.А.Добровольской, Ц.Н.Клебановой, В.И.Витушко; глава VI - В.К.Лукашевым, И.А.Добровольской, И.Р.Трацевской, Т.Т.Тайсаевым.

Глава I

ПРОБЛЕМА КАТАЛИЗАТОРОВ В ГЕОХИМИИ ГИПЕРТЕРМНЫХ ПРОЦЕССОВ

Современная химическая промышленность немислима без катализаторов, число которых исчисляется тысячами. Причем многие из них представляют собой естественные образования (глины, бокситы и т.д.), а другие в виде металлов, окислов и солей широко распространены в природе. В связи с этим возникает вопрос, а какова роль катализаторов в геохимических процессах, протекающих в земной коре и на ее поверхности. Анализу этой проблемы посвящена данная глава. В ней поставлена цель рассмотреть кратко основные каталитические свойства элементов и в форме постановки вопроса наметить те области геохимии, где уже на современном уровне наших знаний очевидно влияние катализаторов. В работе приводятся также данные некоторых экспериментальных исследований, подтверждающие каталитические свойства отдельных компонентов.

Согласно определению Ридила (1971), "катализ представляет явление, в котором одно или несколько веществ изотермически (но не радиационным путем) увеличивает скорость химических реакций, но не входит в стехиометрическое уравнение реакции. Гетерогенный катализатор состоит из одной или большего числа фаз, обособленных от фаз, образуемых исходными веществами или продуктами реакции". Каталитические реакции могут проходить на границах раздела жидкость - газ или жидкость - жидкость, но, вероятно, для геохимиков наиболее интересны те реакции, которые осуществляются на поверхности твердых тел.

Не останавливаясь детально на вопросах общей теории катализа, отметим, что для понимания механизма этих процессов важны теория Саботье, согласно которой при катализе образуются промежуточные соединения, и концепция Фарадея, по которой регулирующим фактором в гетерогенно-каталитических реакциях является диффузия.

В настоящее время с той или иной степенью детальности известны каталитические свойства почти всех химических элементов. Мы попытались выполнить весьма сложную задачу — составить краткую таблицу важнейших каталитических свойств отдельных элементов (табл. I). Для этого был использован справочник "Каталитические свойства веществ" (1968), в котором обобщены многочисленные данные о применении веществ в различных сферах промышленного производства. Из-за ограниченности места в этой таблице сознательно опущены многие характерные реакции и процессы. Это

Таблица I
Некоторые характерные каталитические свойства
химических элементов

Химические элементы	Характерные свойства
	Кислотно-основной катализ
Li, Na, K, Rb, Cs	Участвуют в низкотемпературных жидкофазных реакциях. Ускоряют процессы изомеризации, присоединения, полимеризации, замещения, разложения, реакции этерификации, конденсации с образованием C=C связи.
Be, Mg, Ca, Sr, Ba	Катализаторы кислотно-основного типа. Ускоряют гетеролитические реакции, процессы разложения и конденсации. Во многом сходны по своим каталитическим свойствам с алюминием и цинком. При умеренных температурах (25-130°) могут осуществлять реакции полимеризации кислородсодержащих соединений.
B, Al	Катализаторы, содержащие алюминий, широко представлены в природе - глины, бокситы, цеолиты, Al ₂ O ₃ и ее частично гидратированные формы, ускоряют процессы конденсации, разложения, дегидрирования. Алумосиликаты — одни из основных частей промышленных катализаторов, используемых при переработке нефти. Бор активно участвует в гетеролитических реакциях, протекающих при низких температурах в жидких фазах.
Ga, In, Tl	Каталитические свойства изучены пока недостаточно. Окись Ga ₂ O ₃ проявляет активность в реакции обмена водорода с дейтерием, а при высоких температурах катализует разложение азота. Окислы таллия способствуют разложению нестойких кислородных соединений (перекиси, озона).
Sc, Y, La(редкие земли)	Промоторы и сокатализаторы в окислительно-восстановительных реакциях и процессах ионного типа.
C, Si, Ge, Sn, Pb	Кремний — активный катализатор в виде кварца, силикатов, трепела. Характерны реакции с отщеплением воды, CO ₂ . Участвует в процессах крекинга углеводородов. Углерод — в виде графита, угля, кокса, катализирующий процессы, связанные с перемещением галогенов, серы и азота. Соли и металлоорганические соединения Ge, Sn и Pb ускоряют ионные процессы, а соединения свинца в виде окислов и солей органических кислот активны в окислительных процессах, ускоряют разложение перекиси, озона, закиси азота.
Ti, Zr, Hf, Th	Металлы этой подгруппы активны в катализе полимеризации по связи органических молекул C=C и C≡C, применяются в составе сложных катализаторов в нефтехимической промышленности. Характерны также реакции разложения с отщеплением CO ₂ .
N, P, As, Sb, Bi	Окислы азота катализируют процессы окисления, многие из которых протекают при невысоких температурах, ускоряют процессы изомеризации, замещения и др. Соединения фосфора катализируют процессы кислотно-основного типа: реак-

Продолжение табл. I

Химические элементы	Характерные свойства
S, Se, Te	Известен небольшой круг реакций, где проявляются каталитические свойства этих элементов. Это некоторые реакции изомеризации присоединений, разложения, замещения, дегидрирования и окисления. Элементарная сера катализирует присоединение сероводорода, а сернистый газ хлора к олефинам.
F, Cl, Br, J	Галогены (преимущественно иод) катализируют некоторые процессы разложения, замещения, присоединения, полимеризации и изомеризации, в основном органических соединений. Фтористый бром является промотором в алумосиликатных катализаторах.
V, Nb, Ta	Высшие окислы ванадия — типичные окислительные катализаторы, в реакциях органических веществ могут осуществлять неполное избирательное окисление, в неорганическом катализе широко применяются, например, при окислении SO ₂ в SO ₃ . Высокая прочность окислов Nb и Ta ограничивает их применение как катализаторов окислительно-восстановительных реакций.
Cr, Mo, W, U	В виде свободных металлов катализируют реакции, протекающие с участием водорода, в том числе диссоциацию водорода, изотопный обмен дейтерия с водородом, углеродами и кислородсодержащими соединениями, разложение и синтез аммиака, дегидроконденсацию метана и др. Окислы указанных металлов могут ускорять окислительные процессы, но эти реакции для них менее характерны.
Mn, Re	Каталитические свойства соединений марганца более всего выражены в окислительных реакциях. Наибольшее специфическое каталитическое действие двуокиси марганца проявляется в ускорении процесса окисления окиси углерода. Рений и его соединения ускоряют процессы гидрирования, восстановления водородом, дегидрогенизации.
Fe, Co, Ni	Окислы и соли этих элементов принадлежат к числу активных катализаторов ряда реакций окисления, а в металлическом состоянии — катализаторов реакции гидрирования.
Ru, Rh, Os, Ir, Pt	Платина на инертном носителе — классический катализатор окисления. Платиновые металлы, нанесенные на окись алюминия, алумосиликаты,

Химические элементы	Характерные свойства
Cu, Ag, Au	Уголь придает катализаторам способность к активации водорода. Они широко применяются в нефтехимической промышленности.
Zn, Cd, Hg	Для этих элементов наиболее характерны катализ процессов с участием молекулярного водорода, разложение (включая дегидрирование) и реакции окисления. Поведение медных катализаторов специфично в отношении гидрирования систем ароматического характера. Они ускоряют некоторые процессы окисления водой, проявляют высокую активность в газофазном окислении неорганических соединений. Медные соли органических кислот ускоряют окисление органических веществ молекулярным кислородом (в растворе).
	Основными свойствами металлического цинка и кадмия являются процессы мягкого гидрирования. Соли цинка, кадмия и ртути ускоряют ионные процессы и реакции замещения.

прежде всего относится к реакциям с участием ряда органических веществ, особенно тех, которые созданы человеком искусственно и не встречаются или почти не встречаются в природе. Хотя именно эти процессы в ряде случаев позволяют раскрывать специфику каталитических свойств отдельных элементов.

При всех своих недостатках составленная нами таблица позволяет увидеть основные особенности отдельных элементов, что важно для понимания их роли в геохимии. Анализ данных таблицы, а также работа по сбору относительно немногочисленных и разбросанных фактов из геологической литературы позволили нам наметить ряд областей, где вопрос об участии катализаторов заслуживает особого внимания. К ним относятся: 1) значение катализаторов в преобразовании первичной атмосферы Земли, 2) участие их в выветривании изверженных пород, 3) вопросы каталитического окисления в условиях морского дна, 4) некоторые аспекты эволюции биокатализа, 5) роль катализаторов в преобразовании органического вещества в условиях зоны гипергенеза и процессах нефтеобразования.

По мнению большинства исследователей, первичная атмосфера Земли сильно отличалась от современной. По К.И. Лукашеву (1974), в ней, вероятно, преобладали водород и гелий, которые составляли большую ее часть. В атмосферу входили также вода, углекислота, метан, аммиак, в небольших количествах кислород, азот, аргон и другие газы. Начавшееся развитие земной коры сопровождалось поступлением на поверхность вулканических газов (HCl , HF , SO_2 , NO_2 и др.).

Считается, что атмосфера в своем развитии прошла две главные стадии эволюции - первичную восстановительную и вторичную окислительную со

всеми присущими им геохимическими различиями и функциями.

Главные движущие источники и механизмы эволюции атмосферы — гравитационная утечка и дифференциация газов; фотодиссоциация, а затем фотосинтез; поступление газов из глубин Земли; биогеохимические функции живых организмов биосферы.

М.Кальвин (1971) в числе важнейших источников энергии для первичной химической эволюции атмосферы в аспекте развития биологических молекул абиогенным путем называет распад K^{40} , ультрафиолетовое излучение, вулканизм, удары метеоритов, молнии. По нашему мнению, заслуживает внимания еще один фактор — каталитические свойства покровных пород. Существуют предположения, что первоначальная кора представляла собой продукт выплавления из мантии Земли и имела базальтовый состав. С начальными (высокотемпературными) стадиями кристаллизации магмы связано образование основных и ультраосновных пород, содержащих такие элементы, как Fe, Mg, Cr, Ti, Ni, Co, Pt, Cu и др.

Как видно из табл. I, многие из этих элементов обладают активными каталитическими свойствами. Поэтому мы считаем, что они сыграли определенную роль в таких процессах, как разложение окиси углерода, окиси азота (на азот (газ) и кислород), окисление двуокиси серы, аммиака, сопряженное окисление, адсорбирование кислорода на металлах, реакции с участием водорода и т.д. Следует отметить, что эти элементы могут действовать как катализаторы в виде окислов, в виде металла на носителях, в виде солей. Катализаторы проявляют свои свойства в довольно широком температурном диапазоне. В настоящее время известны катализаторы, действующие и при отрицательных температурах ("Химия и жизнь", №10, 1975).

По взглядам некоторых авторов, например В.А.Соколова (1971), на одной из стадий эволюции атмосферы Земли около 3,5–4 млрд. лет назад имел место нагрев поверхности до 200–300°C — до температуры, которая тем более должна была способствовать многим каталитическим реакциям. По мере развития земной коры под влиянием гипергенных процессов происходила дифференциация пород, образование гранитной и осадочной оболочек. Многие исследователи считают, что гранитные породы — это результат активной вулканической деятельности, переплавления или глубокой метаморфизации первоначальных осадочных пород, особенно в областях горообразовательных процессов. В результате гипергенных процессов формировались также коры выветривания. В настоящее время известны коры выветривания с возрастом около 3 млрд. лет.

Нам совместно с И.А.Добровольской и сотрудниками (1975) экспериментально изучалось влияние фтора на вынос кремния, алюминия и калия в низкотемпературных условиях, имитирующих начальные стадии выветривания изверженных и метаморфизованных пород, в которых есть фторсодержащие минералы (например, биотит). Установлено, что фтор обладает каталитическими свойствами и в гипергенных условиях и содействует более активному выносу кремния, алюминия, калия и некоторых других элементов. Предположения о каталитическом влиянии фтора в гидротермальных услови-

ых высказывались ранее А.Е.Ферсманом, К.А.Власовым (1938). Каталитические свойства этого элемента широко применяются при получении бериллия, в нефтедобывающей промышленности (Ж.Лабри, 1971) и т.д. Однако в зоне гипергенеза он поглощается глинами, карбонатами и, по-видимому, как катализатор может действовать только на начальных этапах выветривания изверженных пород в присутствии вод с не очень высоким содержанием карбонатов. В результате процессов выветривания происходит вынос и накопление отдельных элементов в виде устойчивых минералов (кварц, ильменит и т.д.), широко формируются гипергенные минералы (алюмосиликаты, окислы железа и марганца, карбонаты, сульфаты и т.д.), из которых особенно широко известны своими каталитическими свойствами алюмосиликаты. Изучению этого вопроса посвящена специальная литература (К.И.Миессеров, 1953; В.К.Скарченко, 1963 и др.), в которой разбирается триада алюмосиликатного катализа, особенности отдельных естественных и искусственных соединений и факторы, влияющие на этот процесс. Среди природных образований к этой группе относятся каолин, цеолиты, глины монтмориллонитового ряда, бокситы и др. В промышленности они находят применение преимущественно в процессах деструктивного гидрирования, дезактирования и крекинга углеводородов. Их геологическое значение при преобразовании погребенного органического вещества мы рассмотрим ниже. Здесь же следует обратить внимание на два момента. Во-первых, А.Леворсен (1970), по-видимому, прав, утверждая, что эти катализаторы играют роль не только в глубинах Земли, но и в почвообразовательных процессах и с ними связаны многие эффекты, приписываемые бактериям. Во-вторых, некоторые из алюмосиликатных катализаторов (например, минерал байерит — $Al(OH)_3$) оказывают также ориентирующее влияние при кристаллизации водной окиси железа, т.е. являются ориентирующим зародышем (Ф.В.Чухров и др., 1975).

Как видно из табл. I, кварц обладает каталитическими свойствами, это же характерно и для аморфного кремнезема. Одна из геологических загадок — условия образования докембрийских железных руд.

Осадочно-метаморфические породы докембрия содержат железо в двухвалентной форме, т.е. они образовались в восстановительной среде при недостатке кислорода. По мнению Холланда (1971), в докембрийской атмосфере парциальное давление кислорода было значительно ниже 0,2 атм, и морская вода в контакте со значительной частью океанического дна была практически лишена его. Последнее следует из факта нахождения обломочных уранита, пирита и других легкоокисляемых минералов в ранне- и среднедокембрийских конгломератах.

Американские исследователи предполагают, что образование уникальных докембрийских формаций железа (джеспилитов) отражает начало фотосинтеза первых организмов, выделяющих свободный кислород.

Мы считаем, что в формировании этих руд большую роль сыграли каталитические свойства кремнезема, вызвавшего окисление железа в условиях недостатка кислорода, так как характерная черта докембрийских железных

руд – парагенезис железа и кремнезема, в то время как постдокембрийские железистые отложения встречаются часто совместно с карбонатами. Наше предположение подтверждают некоторые экспериментальные данные.

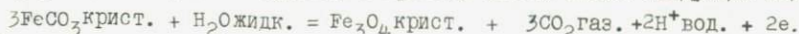
Согласно работе Ф.В. Чухрова и сотрудников (1975), кремнезем, содержащийся в растворах в существенных количествах, является энергичным катализатором окисления Fe^{2+} не только в кислых растворах, но и в растворах с pH выше 7. В экспериментах, проведенных авторами, каталитическое действие кремнезема установлено при отношении атомарных–молекулярных количеств железа и кремнезема не менее 1,00, что характерно для очень многих природных вод.

Значительный вынос кремнезема с суши в бассейны осадконакопления происходил и в другие геологические эпохи, хотя, возможно, и в меньших масштабах. Поэтому не исключено и каталитическое воздействие кремнезема на рудообразование в других условиях, например в третичный период.

Еще одним интересным природным образованием, уже долгое время привлекающим внимание исследователей своими особенностями, которые, по-видимому, во многом связаны с каталитическими процессами, является глауконит. Месторождения глауконита весьма многочисленны и приурочены к мелководным осадкам самого различного возраста.

Согласно А.Г. Бетехтину (1950), глауконит "по всей вероятности, отлагается первоначально в виде коллоидального вещества в условиях замедленного накопления осадков, в слабосоокислительной среде (Fe_2O_3 обычно преобладает над FeO); иногда в условиях разложения органических остатков, обуславливающих слабовосстановительные процессы (парагенезис с карбонатами Fe^{2+} и Mn^{2+} , пиритом, марказитом) при относительно низких температурах (поглощение калия при повышенных температурах падает); наконец, в обстановке некоторого обогащения осадков коллоидальным кремнеземом, о чем свидетельствует нередко устанавливаемый существенный избыток его в составе минерала". По нашему мнению, преобладание Fe_2O_3 над FeO в условиях необычного парагенезиса с минералом восстановительной обстановки – пиритом (некоторая аналогия с докембрийскими отложениями) связано именно с присутствием коллоидального кремнезема, который, как указывалось выше, обладает каталитическими свойствами.

Кремний не является типичным катализатором окисления (см. табл. I), для него характерны такие реакции, как отщепление CO_2 , воды и т.д. Поэтому их надо учитывать при изучении его роли, например, в процессах докембрийского рудообразования. Одним из путей формирования магнетита – минерала, характерного для этих руд, является его образование из сидерита. Реакция по Гаррелсу и Крайсту (1968) имеет следующий вид:



По-видимому, в этой реакции могут иметь большое значение отщепление CO_2 и другие процессы, которые катализируют кремний. С точки зрения кинетики геохимические процессы изучались пока мало.

К каталитическим реакциям, протекающим на морском дне, следует отнести также образование железисто-марганцевых конкреций. В настоящее

время большинство исследователей признает, что в данном процессе ведущим является хемосорбционное автокаталитическое взаимодействие активных поверхностей с компонентосодержащими растворами (И.М.Варенцов, 1970).

Автокаталитической называют такую реакцию, при которой скорость повышается при возрастании одного или нескольких продуктов или при увеличении поверхности одной или нескольких фаз, образуемых продуктами (Ридил, 1971).

С зарождением и развитием жизни на Земле связано появление металл-органического катализа и различных ферментов (или энзимов). Ферменты представляют собой сложные белковые соединения, синтезируемые самой клеткой. Они выполняют роль высокоактивных катализаторов в биохимических реакциях и отличаются от многих неорганических катализаторов своей способностью действовать в "мягких" условиях, т.е. при низких температурах, нормальном давлении и реакции среды, близкой к нейтральной. Ферменты обладают способностью избирательно воздействовать на определенную химическую связь или соединение. Часто процессы превращения веществ в клетке носят автокаталитический характер, идет целая серия последовательных биохимических реакций, каждую из которых катализирует соответствующий фермент. Продукт одной реакции становится субстратом для следующей. Каталитические свойства ферментов (энзимов) очень велики. Одним из примеров чрезвычайно активного энзима является энзим нитрогеназа (*enzym nitrogenas*), способствующего образованию в живых существах (бактериях, растениях) аммиака. При промышленном производстве для получения аммиака по методу Харбера—Боша требуется температура не ниже 400°C и давление в несколько сот атмосфер. Как и все энзимы, это вещество, состоящее из железа, серы и главным образом молибдена, эффективно действует в ничтожных количествах. Подсчитано, что на всей земле энзима нитрогеназа не более 2-3 кг ("За рубежом", № 41, 1975 г.).

Атомы железа в составе фермента каталазы осуществляют разложение перекиси водорода в 10 млрд. раз быстрее, чем ионы железа при неорганическом катализе этой реакции (Т.А.Карюхина и И.Н.Чурбакова, 1974).

Согласно принятой в 1961 г. У Международным биохимическим конгрессом классификации, все ферменты делятся на шесть классов: 1) оксидоредуктазы ускоряют окислительно-восстановительные реакции; 2) гидролазы — реакции гидролитического расщепления сложных органических соединений; 3) трансферазы — реакции переноса млекулярных остатков и атомных групп; 4) мезазы — отщепление атомных группировок с образованием двойных связей или присоединение по месту этих связей; 5) изомеразы — внутримолекулярные превращения одного изомера в другой; 6) лигазы — реакции синтеза сложных органических соединений.

В процессе эволюции биосферы, по-видимому, совершенствовался механизм биокатализа. Поскольку накопление металлов в живых организмах и растениях в значительной степени обусловлено их участием в ферментативных реакциях, интересно проанализировать имеющиеся данные о концент-

рации металлов в этих организмах в отдельные геологические эпохи. Хотя механизм производства ферментов в значительной степени связан с наследственным кодом, длительное воздействие среды, несомненно, оказывает на него влияние. Поэтому по характеру накопления отдельных элементов

Таблица 2

Изменение геохимических функций растений в процессе эволюции биосферы

Эра и содержание O_2 в атмосфере, %	Геохимическая функция		Растения и их органы
	Окисление-восстановление	концентрация	
Архей, 0,02-0,2	Окисление абиогенных органических веществ в брожении	Mg	Бактерии
	Восстановление углекислоты при окислении H_2, CH_4, NH_4^+, H_2S	Ca	Водоросли
Протерозой, 0,2-2	Восстановление углекислоты при окислении S, Fe^{2+}	Fe	Сине-зеленые
	Восстановление углекислоты в фотосинтезе при окислении H_2O и Mn^{2+}	Cu	Зеленые
Палеозой, 2-20	Окисление органических веществ в дыхании	Zn	Бурые
	Распространение фотосинтеза у растений суши		Растения суши
Мезозой, около 20	Приспособление растений суши к осуществлению восстановления углекислоты в условиях окисленной биосферы	Mn	Археогониальные Покрытосеменные
Кайнозой, 23,01	Локализация процессов окисления-восстановления в отдельных органах и органеллах растений	V, Ni, Mo Fe, Mn, Cu, Zn	Корни Листья Семена

в живых организмах и растениях разных эпох можно судить о некоторых особенностях среды.

Для этого нами проанализирована табл. 2, составленная Е.А.Бойченко и др. (1972), в которой представлен один из вариантов предполагаемой эволюции атмосферы и суммированы данные о накоплении металлов в растениях.

Согласно указанным авторам, основная тенденция в использовании металлов характеризуется все более широким применением тех из них, которые обладают более высокими значениями окислительно-восстановительного потенциала. За счет их окисления осуществлялись восстановление углекислоты при фотосинтезе и биосинтез разных органических веществ. Один из крупных скачков в эволюции биосферы произошел в мезозое, когда растения начали интенсивно концентрировать марганец в листьях и хлоропластах, где при участии этого металла происходит выделение кислорода из воды при фотосинтезе.

Анализ накопления отдельных элементов в разные эпохи (табл. 2) с учетом их каталитических свойств дает возможность высказать ряд предположений об особенностях процессов, протекавших в палеосредах.

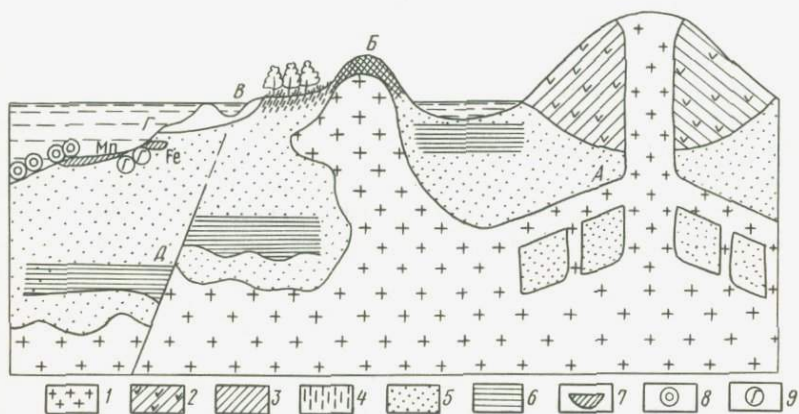
Концентрировавшиеся в организмах архей кальций и магний, вероятно, замещали в каталитических реакциях некоторые металлы (например, Zn), количество которых было невелико либо они находились в труднодоступной для живых организмов форме. В современных высших организмах железо усваивается через каскад химических реакций, в которых оно переходит из одной валентной формы в другую.

Как считают многие авторы, железо в докембрийской среде, восстановительной, находилось в двухвалентной форме в достаточном количестве и могло быть использовано живыми организмами легче, чем и обусловлено его накопление. Первичные организмы, вероятно, в большей степени, чем современные, нуждались в катализаторах ионообменных процессов и жидкофазных реакций, функции которых могли выполнять соединения меди и цинка. Толчком к массовому использованию марганца могли быть вулканические процессы в мезозое и карбонатные революции (по Фэйрбриджу, 1970), поскольку этот элемент обладает особыми свойствами при окислении окиси углерода. В условиях все более окисленной среды происходило разделение функций отдельных органов растений и усложнение их взаимосвязи, благодаря чему расширилось количество используемых металлов в реакциях бискатализа.

Согласно В.И.Вернадскому, биогеохимические функции биосферы следующие: 1) газовые (кислородно-углекислотная, углекислотная, озонная и перекись-водородная, азотная, углеводородная, сероводородная); 2) концентрационные (организмы-концентраторы многих элементов); 3) окислительно-восстановительные (окисление серы, металлов, минералов, восстановление металлов); 4) биохимические (процессы разложения и гниения); 5) биогеохимические функции человеческого общества (изменение химического состава биосферы хозяйственной деятельностью).

Катализаторы, по-видимому, играют большую роль в преобразовании погребенного органического вещества. Известно, что они широко используются в нефтепереработке и нефтехимии. Они способствуют низкотемпературному течению реакций, которые без участия катализаторов могли бы проходить только при очень высоких температурах и повышенном давлении. При этом происходят такие реакции, как гидрогенизация и дегидрогенизация, полимеризация, ароматизация, изомеризация и др.

В 1929 г. Наттингеном¹ был описан каталитический эффект преобразования органического вещества на контакте с рассеянным кремнеземом и силикатами в присутствии окислов алюминия и железа. Гайер (1933) экспериментально показал, что добавление смеси раздробленных песчинок и глинистых сланцев способствовало полимеризации пропилена (C_3H_6) при температуре 35° , т.е. значительно ниже той, которая обычно применяется



Схематическое строение земной коры и зоны развития отдельных видов катализа: А - жесткого высокотемпературного коры выветривания; Б - низкотемпературного коры выветривания; В - био-катализа; Г - обстановок морского дна; Д - глубинных зон осадочного литогенеза и преобразований органического вещества; 1 - магматические породы; 2 - продукты извержения вулканов; 3 - продукты коры выветривания; 4 - почвы; 5 - пески, алевроиты; 6 - глины; 7 - железо-марганцевые руды; 8 - глауконит; 9 - конкреции

при крекинге. Вероятно, большую роль катализаторы играют в превращении олефинов в парафины при нефтеобразовании.

В присутствии активных катализаторов при температуре ниже 80° из парафинов были получены арены. Франсис (1928) отмечает, что при температуре ниже 550° без катализаторов идут совершенно иные реакции и никогда не могут образоваться ароматические углеводороды из парафинов, даже за геологическое время. По мнению Леворсена (1970), и в естественных условиях катализаторы следует считать одним из возможных агентов преобразования органического вещества в нефть и газ.

Прежде всего катализаторами являются глинистые минералы, которые при тесном соприкосновении с органическими соединениями воздействуют на них. Некоторые каталитически активные вещества могут накапливаться вместе с органическим веществом. К ним можно отнести ванадий, молибден, никель, каталитическая активность которых была доказана в лабораторных опытах по синтезу углеводов (Леворсен, 1970).

Как видно из приведенных примеров, катализаторы действуют на всех этапах седиментационного цикла (см. рисунок). Их эффективность будет зависеть от динамичности и цикличности процессов, протекающих в тех или иных средах, а также от наличия промоторов и веществ, отравляющих катализаторы.

Гиперфера представляет собой динамичную зону, где постоянно происходит перемещение материала и удаление продуктов реакции в результате геохимической и осадочной дифференциации. Следует отметить, что геохимия большинства элементов и минералов до сих пор изучалась в основном с точки зрения равновесных реакций, а кинетика реакций остается пока малоисследованной областью.

В этом плане изучение катализаторов в геохимии — очень важная проблема, решение которой поможет правильно понять многие процессы, как современные, так и протекавшие в палеосредах. При исследовании катализаторов исключительно большое значение имеют экспериментальные исследования и моделирование геохимических процессов.

ЛИТЕРАТУРА

- Бетехтин А.Г. Минералогия. М., 1950.
- Бойченко Е.А., Саенко Г.Н., Удельнова Т.М. Изменение соотношений металлов в эволюции растений биосферы. Очерки современной геохимии и аналитической химии. М., 1972.
- Варенцов И.М. К изучению образования железисто-марганцевых конкреций и корковидных образований в современных водоемах. Тезисы докладов на Международном геохимическом конгрессе, т.2. М., 1971.
- Власов К.А. Каталитическая роль фтора в процессе десиликации пегматита и генезиса берилла. Тр. ЛИГЕМ, т.19, вып.9, 1938.
- Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М., 1968.
- Кальвин М. Химическая эволюция. М., 1971.
- Карюхина Т.А., Чурбанова И.Н. Химия воды и микробиология. М., 1974.
- Каталитические свойства веществ. Справочник. Под ред. В.А.Ройтера. Киев, 1968.
- Леворсен А. Геология нефти и газа. М., 1970.
- Лукашев К.И. Введение в палеогеохимию земной коры. Минск, 1974.
- Миессеров К.Г. Природа активных центров алюмосиликатных катализаторов. Успехи химии, т.22, вып.3, 1953.
- Ридил Э. Развитие представлений в области катализа. М., 1971.
- Скарченко В.К. Алюмосиликатные катализаторы. Киев, 1963.
- Соколов В.А. Геохимия природных газов. М., 1971.
- Фэйрбридж Р.Ф. Карбонатные породы и палеоклиматология в биохимической истории планеты. Карбонатные породы, т.1. М., 1970.
- Ферсман А.Е. Геохимия, т.1. М., 1934.
- Холланд Г.Д. Некоторые пределы состава атмосферы и океанов в докембрии. Тезисы докладов на Международном геохимическом конгрессе, т.2. М., 1971.
- "Химия и жизнь", №10, 1975.

Чухров Ф.В., Ермилова Л.П., Горшков А.И., Жухлистов А.П., Сядоренко О.В., Звягин Б.Б., Беляцкий В.В., Сапонова Л.П., Хохлова М.М. Экспериментальные данные об условиях образования окислов железа. В кн.: Гипергенные окислы железа в геологических процессах. М., 1975.

Экспериментальное моделирование природных процессов. М., 1971.

G a y e r F.H. Ind. and Eugr. Chem., 25, 1933, 1122.

M u h a m m e d J o u n i s, M a n s s o r A h m a d, K h a l i d M a s o o d. A new approach to decomposition of potasphar into potassium and aluminium salt a preliminary report. Pakistan J.Sci.Res. 24, 3-4, 1972.

N u t t i n g P. G. Some geological consequences of the selective adsorption of water and hydrocarbons by silica and silicate. Econ.Geol., 23, 1928.

F r a n c i s A. W. The free energies of some hydrocarbons. Ind. and Eugr. Chem., 20, 1928.

L a b r i d J. Stimulation chimique etude heoretique et experimentale des equilibres chimiques decrivant l'attaque fluorhydrique d'un gres argileux. Revue de l'Institut francais du petrole. Octobre, 1971.

5192



Глава II

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ВЫВЕТРИВАНИЕ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ФТОРА В УСЛОВИЯХ, ИМИТИРУЮЩИХ ВЫСВОБОЖДЕНИЕ ЕГО ИЗ БИОТИТА

Для успешного изучения геохимических явлений в природе необходимо проникнуть в область превращений, связанных с химическим разложением пород и породообразующих минералов, в сущность так называемых процессов химического выветривания. Глубокое химическое разложение различных горных пород, протекающее при этом, — одно из самых распространенных явлений в зоне гипергенеза. Значительную роль в управлении процессами химического выветривания играет скорость их протекания. Обычно в качестве условий, влияющих на скорость химического разложения пород и минералов, рассматривают природу реагирующих веществ (свойства, агрегатное состояние, температуру, давление и т.д.).

Известно, что химическое выветривание сводится к ряду химических реакции (и.и. Гинзбург, 1957), скорость которых, с точки зрения химической кинетики, помимо приведенных выше условий, существенным образом зависит от явлений катализа (М.Х. Карапетянц, 1970). Катализ по существу сопровождает все химические превращения (В.И. Кузнецов, 1964).

Сказанное дает основание полагать, что явления катализа широко распространены в природных геологических процессах и изучение их представляет собой интересное и перспективное направление геохимии.

Однако теория катализа в применении к геохимическим процессам в настоящее время мало разработана, несмотря на большую роль катализаторов в современной химической промышленности. Связано это с чрезвычайной сложностью изучения каталитических явлений в природных геохимических системах ввиду многокомпонентности и многообразия протекающих в них процессов, которые не ограничиваются только катализом. В какой-то мере причина заключается и в особенностях катализаторов, обладающих способностью влиять на скорость химических процессов, присутствуя в очень малых концентрациях, количественно и качественно почти не меняющихся после окончания процессов.

Программа наших исследований предусматривала решение некоторых вопросов, связанных с поведением фтора в процессах выветривания, в частности изучение поведения фтора при высвобождении из биотита, влияние его на скорость выветривания полевого шпата и возможный каталитический характер этого явления, а также моделирование выветривания биотита и

микроклина при нахождении их в одной системе. Мы пытались в известной мере имитировать выветривание двух парагенетически связанных в породе минералов, что является сравнительно новым методическим подходом.

В специальной литературе нет работ, посвященных изучению влияния малых элементов на скорость и направленность процессов выветривания при высвобождении их (микроэлементов) из структуры минералов. Имеются лишь указания на то, что изоморфные примеси могут играть роль катализаторов в процессах выветривания, окисления и растворения минералов (В.В.Щербина, 1972).

Выполненная нами работа по изучению влияния фтора на выветривание микроклина в условиях, имитирующих высвобождение его из биотита при нормальном давлении и низких температурах, является первой экспериментальной работой, направленной на решение таких вопросов.

О десилифицирующем влиянии фтора на силикаты в условиях высокотемпературных систем сообщает А.С.Ферсман (1934). К.А.Власов (1938) обосновал каталитический характер этого явления. А.С.Махнач, Н.Н.Левых (1973), изучавшие коры выветривания, развитые на кристаллическом фундаменте Белоруссии, обратили внимание на следующее. Зерна полевых шпатов на участках, контактирующих в породе с биотитом, более выветрены по сравнению с участками, где такого контакта нет. Известно, что биотит является фторсодержащим минералом, где фтор изоморфно замещает группы OH^- . Учитывая химические свойства фтора как активного десиликатора, можно предположить, что он, высвобождаясь из биотита, ускоряет разложение полевого шпата.

Геохимическая характеристика поведения фтора в гипергенных условиях

Фтор относится к анионам, подвижным в условиях гипергенеза (А.И.Перельман, 1972), обладает постоянной валентностью и не участвует в окислительно-восстановительных процессах, энергично мигрирует в природных водах, концентрируется при испарениях, относится к элементам сильного биологического поглощения. Этим он очень напоминает хлор и бром, но во многом от них отличается. Он самый электроотрицательный галоген, химически чрезвычайно активный и взаимодействует почти со всеми элементами, но фториды менее растворимы, чем хлориды и бромиды.

В геохимической истории фтора имеют значение образование труднорастворимых минералов, комплексообразование, адсорбция, осаждение на кальциевом и других барьерах. Последнее определяет меньшую интенсивность водной миграции фтора, чем хлора и брома. Фтор, являясь однозарядным элементом с ионным радиусом $1,33 \text{ \AA}$, свободно замещает в сложных соединениях равновеликие с ним анионы гидроксила и кислорода. Замещение фтором гидроксила имеет место в топазе, амфиболах, слюдах. Замещение же кислорода наблюдается в соединениях с ионной связью, как и с ковалент-

ной, например, в сульфатных и фосфатных комплексах анионов (У.Н.Феношина, 1971).

Фторсодержащие минералы сравнительно легко выветриваются в кислой среде и влажном климате. При этом происходит вынос фтора и относительное накопление его в продуктах выветривания щелочной стадии, в частности в глинистых минералах — монтмориллоните и гидрослюде. Считается (А.Б.Ронов, 1974), что накоплению фтора глинистыми минералами способствует присутствие там калия — катиона, имеющего геохимическое сродство ко фтору. При дальнейшем развитии процессов выветривания фтор теряют также и глинистые минералы.

Изучению поведения фтора в условиях гипергенеза посвящено немногочисленное количество работ. Основное внимание в них уделяется содержанию фтора в питьевых водах и в водах рек, так как недостаточное или избыточное содержание его вызывает различные заболевания эмали зубов (Г.С.Коновалов и др., 1959; Т.Н.Руженова, 1959; Е.А.Гельфер, 1956; А.З.Захидов и др., 1959; Ю.Н.Ворошилов, 1972). Имеются немногочисленные данные по содержанию фтора в осадочных породах, характеризующие пути его миграции и распределение в отложениях различного генезиса (Н.В.Тягеева, 1942; Е.С.Иткина, 1963; О.В.Шишкина, 1972; К.И.Лукашев, 1964; А.В.Казakov, 1950; Н.М.Страхов, 1962). Однако поведение фтора и его роль в процессах гипергенного выветривания, особенно на начальных стадиях его развития, недостаточно изучены.

Методика экспериментов

Объектами экспериментального изучения послужили микроклин, отобранный из пород габбро Белорусского кристаллического массива у г.п. Барановичи, биотит, который выделен из биотитовых гнейсов, слагающих кристаллический фундамент Оршанской впадины¹. Химический состав в процентах на абсолютно сухое вещество следующий:

микроклина — H_2O^- — 0,06, SiO_2 — 68,04, Al_2O_3 — 18,98, Fe_2O_3 — 0,28, CaO — 0,59, MgO — 0,27, K_2O — 10,05, Na_2O — 1,90;

биотита — H_2O^- — 0,83, SiO_2 — 37,19, Al_2O_3 — 19,19, Fe_2O_3 — 0,65, FeO — 16,64, CaO — 0,51, MgO — 10,08, K_2O — 7,74, Na_2O — 0,10, H_2O^+ — 4,14, F — 0,53.

Для решения поставленных задач были выполнены следующие эксперименты.

1. Разложение микроклина в водной среде в течение 6 месяцев в динамических условиях:

- а) без воздействия фтора,
- б) под воздействием фтора.

2. Разложение микроклина в водной среде на протяжении 2 месяцев в ди-

¹ Минералы отбирались старшим научным сотрудником ИГиГ АН БССР Н.Н.Левых.

намических условиях:

- а) без воздействия фтора,
- б) под воздействием фтора.

3. Разложение микроклина в водной среде в течение 6 месяцев в статических условиях:

- а) без воздействия фтора,
- б) под воздействием фтора.

4. Разложение микроклина и биотита в водной среде при совместном нахождении их в системе на протяжении 5 месяцев.

Цель первого и второго экспериментов — оценить влияние фтора на скорость выветривания микроклина (в ходе экспериментов изучалась кинетика выноса Si, Al, K).

Опыты в статических условиях (третий опыт) выполнены для выяснения возможного каталитического характера воздействия фтора на разложение микроклина (в динамических условиях невозможно учесть баланс фтора, так как он периодически вносился в систему и выносился из нее). В четвертом опыте моделировалось выветривание микроклина и биотита при совместном нахождении их в выветривающейся системе.

Эксперимент в динамических условиях

Для моделирования процессов выветривания в динамических условиях нами использовался метод электродиализа. Электродиализ обеспечивает вынос ионов из системы, что равносильно непрерывному действию свежих порций растворителя, подобно активному дренажу пород в природных условиях. Кроме того, электродиализ препятствует синтезу силикатных пленок на поверхности минералов и тем самым ускоряет процессы растворения.

Разложение минералов проводилось в 5-камерном электродиализаторе (камеры флексигласовые, объем 200 см³) с пергаментными полупроницаемыми перегородками при постепенном увеличении напряжения 200, 400, 600 В. Расстояние между сетчатыми платиновыми электродами 16,5 см.

Нами разработана следующая схема эксперимента. Если в среднюю камеру I (рис. I), прилегающую к анодной камере электродиализатора, поместить микроклин, а в камеру III, граничащую с катодной, — биотит, то под воздействием электрического поля высвобождающийся в процессе разложения биотита фтор будет мигрировать к аноду, проходить камеру с микроклином и оказывать влияние на его выветривание. С целью изучения воздействия фтора на скорость выноса основных элементов из микроклина в первом и втором экспериментах вместо биотита в среднюю камеру III помещали водный раствор NaF. При диссоциации NaF ион фтора движется к аноду, проходя камеру с полевым шпатом.

При выборе концентрации вносимого в систему фтора в основу были положены данные опытов по изучению характера выноса фтора при разложении биотита в течение одного месяца. Выносимая концентрация фтора за 6 ч в среднем составила 0,8 мг/л. Таким образом, микроклин подвергался действию раствора с содержанием фтора приблизительно 0,8 мг/л, что соответствует его концентрации в некоторых подземных водах Белоруссии

(Е.А.Гельфер, 1965). Так, в подземных водах третичных, четвертичных и меловых отложений Белоруссии содержится до 0,2 мг/л фтора, в водах девонских отложений концентрация фтора колеблется от сотых долей до 2,6 мг/л, в водах кембрийских отложений, которые широко используются для водоснабжения г. Минска, — от сотых долей до 4 мг/л.

Была поставлена серия опытов по разложению раствора соли NaF различной концентрации, которая подбиралась таким образом, чтобы количество проходящего через систему фтора соответствовало его содержанию, высвобождающемуся при разложении биотита.

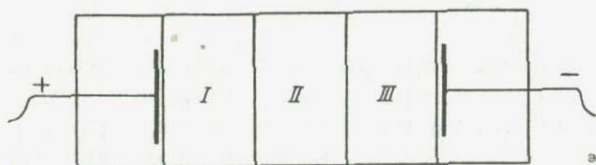


Рис. 11-1. Схема пятикамерного электролизатора

Опыты по разложению микроклина под воздействием фтора и без фтора проводились параллельно и в идентичных условиях. Каждые 6 часов (после снятия напряжения) катодные и анодные жидкости сливались.

Предварительно в серии опытов изучалось влияние скорости потока жидкостей через катодную и анодную камеры на разложение микроклина. Были опробованы следующие скорости потока: I — 0,6 — 0,4 — 0,3 л/ч. Кроме того, исследовалось разложение микроклина в случаях, когда постоянного потока жидкостей в системе не было (сливы анодной и катодной жидкостей отбирались через I, 3 и 6 ч). По значению pH в катодной и анодной камерах судили о большем или меньшем выносе элементов, а следовательно, и о скорости разложения микроклина в зависимости от изменения скорости потока катодной и анодной жидкостей.

Установлено, что изменение скорости слива катодной и анодной жидкостей в указанных выше пределах существенно не влияет на вынос элементов. За оптимальную нами выбрана скорость без постоянного потока, а интервал между сливами составил 6 ч.

Навеска (3 г) тонкоизмельченного и пропущенного через сито микроклина с размерами пор 0,063 мм помещалась в среднюю камеру электролизатора, граничащую с анодной камерой. Во второй электролизатор (параллельно) в первую среднюю камеру вносились такая же навеска минерала, а в среднюю третью камеру — раствор NaF. Содержание фтора в третьей камере поддерживалось в таких пределах, чтобы количество проходящего через систему фтора равнялось 0,1–0,3 мг. Фтор добавляли периодически по мере его выноса. Суспензии минералов тщательно перемешивались механической мешалкой. После погружения минералов в воду (через 0,5 ч) измеряли pH водных суспензий. Реакция среды в первой и третьей средних камерах измерялась периодически на протяжении всех экспериментов в динамических условиях. Сливы катодной и анодной жидкостей анали-

зировались на содержание Si, Al, K, F в первых двух экспериментах (табл. I), а в четвертом — только на содержание фтора.

Кремний определялся методом кремнемолибденовой сини колориметрически, алюминий — алюминоновым методом колориметрически, калий — пламеннофотометрическим методом, фтор — цирконализариновым методом колориметрически.

Начальное значение pH суспензии равнялось 7,75 в опыте без фтора, а в опыте со фтором — 7,68. Конечное значение pH суспензий 3,73, в опыте без фтора и 3,57 со фтором. При проведении первого эксперимента под воздействием и без воздействия фтора pH в камере с микроклином во время электродиализа колебалась в пределах 3,60–3,80, после отключения тока на сутки pH в этой камере поднималось до 6,00–6,50.

Эксперимент в статических условиях

В две полиэтиленовые склянки объемом 0,5 л заливали по 200 мл катионированной воды с pH = 5,5 и после этого в каждую из склянок помещалась навеска минерала 3 г. В одну из склянок вносили добавку фтора в виде NaF (содержание фтора 0,2 мг). Содержимое склянок периодически перемешивали. Определяли начальное и конечное значения pH суспензий. По истечении 6 месяцев растворы центрифугировали, отфильтровывали через фильтр с зеленой лентой и изучали состав жидкой и твердой фаз.

Обсуждение результатов

Данные о скорости выноса основных элементов при экспериментальном выветривании микроклина показывают, что подвижность Si, Al, K большая при наличии в системе фтора (рис. 2,3). Следует, однако, отметить, что в начальный период (первые 72 часа) в растворах выветривания микроклина под воздействием фтора обнаружено меньше кремния, чем при разложении только водой (рис. 4, 5). По-видимому, на первых порах под влиянием фтора происходит очень быстрое высвобождение SiO_2 из структуры микроклина, достигается, вероятно, предел растворимости SiO_2 (аморфной) и часть ее осаждается. Это в какой-то мере подтверждается данными опыта по разложению микроклина в течение 2 месяцев (табл. 2). Содержание аморфной SiO_2 в продуктах выветривания микроклина в присутствии фтора больше, чем без фтора, — соответственно 0,53 против 0,31%. В последующие этапы вынос кремния под воздействием фтора увеличивается. Вероятно, возникают условия, при которых процессы растворения преобладают над процессами осаждения. Ранее на полимеризующее и деполимеризующее влияние фтора на SiO_2 обращали внимание С.Р. Крайнов (1967) и Н.Г. Сретенская (1970).

При электродиалитическом разложении микроклина кремний выносится как в анодную, так и в катодную камеру. При этом независимо от того, присутствует ли фтор в системе, в анодную выносится больше. При изучении изменения полевых шпатов под влиянием воды в условиях электродиализа отмечается (Armstrong Lee, 1940), что вынос кремния осуществляется и в катодную, и в анодную камеры. В соответствии с химическими свойствами гидроокись кремния должна была бы перейти в анодную камеру

в виде HSiO_3^- . Миграция F^- в катодную камеру происходила, вероятнее всего, в виде комплексных ионов с Na, K, Ca, Mg и другими типа $\text{K}_m(\text{SiO}_4)_n$, где m больше n , или в виде $\text{Si}(\text{OH})_4$. И.И. Гинзбург, Р.С. Яшина (1962) переход SiO_2 в катодную камеру объясняют не только диффузией, но и образованием указанных выше комплексов.

Данные по выносу элементов

в

Навеска, г	рН			Содержание F, мг		Вынос F, мг			Вынос Mg, мг			
	Начальная	Конечная	Катионная вода	Начальное	Конечное	Катодит	Анолит	Σ	Катодит	Анолит	На электроде	
2,9999	Микроклин (исходный 1), электро											
	7,75	3,73	5,60	-	-	-	-	-	16,87	16,16	0,10	
3,0000	7,68	3,57	5,60	3,75		1,38	1,49	2,87	20,06	26,17	0,19	
3,0002	Микроклин (исходный 2), электро											
	7,70	3,83	5,60	-	-	-	-	-	10,01	7,26	0,04	
3,0003	7,72	3,68	5,60	1,11	-	0,55	0,53	1,08	14,30	10,15	0,03	
2,7596	Микроклин (исходный 1), статичес											
	7,71	8,92	5,60	-	-	-	-	-	-	-	-	
2,6292	7,69	8,98	5,60	0,20	0,18	-	-	-	-	-	-	

Кремнекислота представляет собой вещество непостоянного состава $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. При растворении в воде она образует истинные и коллоидные растворы. В истинных водных растворах кремний присутствует обычно в гидратированной до монокремниевой кислоты $\text{Si}(\text{OH})_4$ форме или в виде силикатных ионов. Гидроокись кремния находится в равновесии с агрегированными молекулярными формами SiO_2 и имеет амфотерные свойства. На

это указывают Н.Г. Сретенская (1970), В.М. Красикова (1961), Н.И. Хитаров и др. (1971).

Алюминий в отличие от кремния на начальных этапах разложения (первые 72 часа) под влиянием фтора выносятся приблизительно в два раза

Таблица I

при выветривании микроклина
различных условиях

Σ	Вынос Al_2O_3		Σ	Вынос K_2O	Вынос $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O}$			% от общего выноса			
	Катодит	На катоде			Мг	мг/100	% от исходной навески	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	
диализ 12-36 В/см (6 месяцев)											
33,13	6,71	0,22	6,93	5,95	46,01	1533	1,53	72,01	15,06	12,93	
46,42	8,32	0,37	8,69	6,93	62,04	2068	2,07	74,82	14,01	11,17	
диализ 12 В/см (2 месяца)											
17,31	2,65	Следы	2,65	3,84	23,80	790	0,79	72,73	11,13	16,13	
24,48	5,08	"	5,08	4,90	34,46	1148	1,15	71,04	14,74	14,22	
кие условия (6 месяцев)											
1,76	-	-	0,35	0,95	3,06	110	0,11	57,52	11,44	31,04	
2,48	-	-	0,40	0,97	3,85	146	0,15	64,42	10,39	25,19	

активнее, чем в системе без фтора (2,85 против 1,46 мг). В последующем разница незначительна (рис. 5, 6). Увеличение выноса алюминия в системе со фтором, по-видимому, можно объяснить способностью этого металла образовывать со фтором комплексные соединения различного состава (AlF_2^+ , AlF_3 , AlF_4^- , AlF_5^{2-} , AlF_6^{3-}). Так как в условиях нашего эксперимента вынос алюминия происходит только в катодную камеру, то можно предположить об-

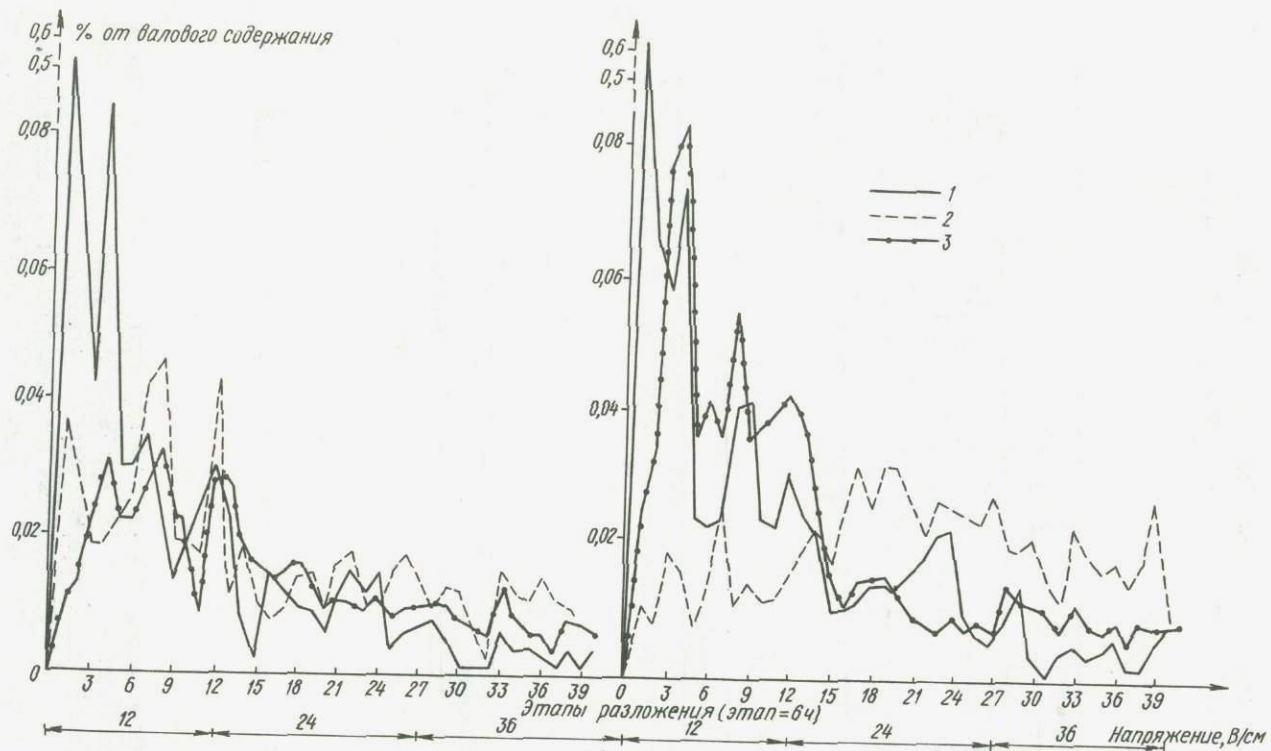


Рис.11-2. Сравнительная подвижность элементов при разложении микроклина в течение шести месяцев: 1 - калий; 2 - кремний; 3 - алюминий

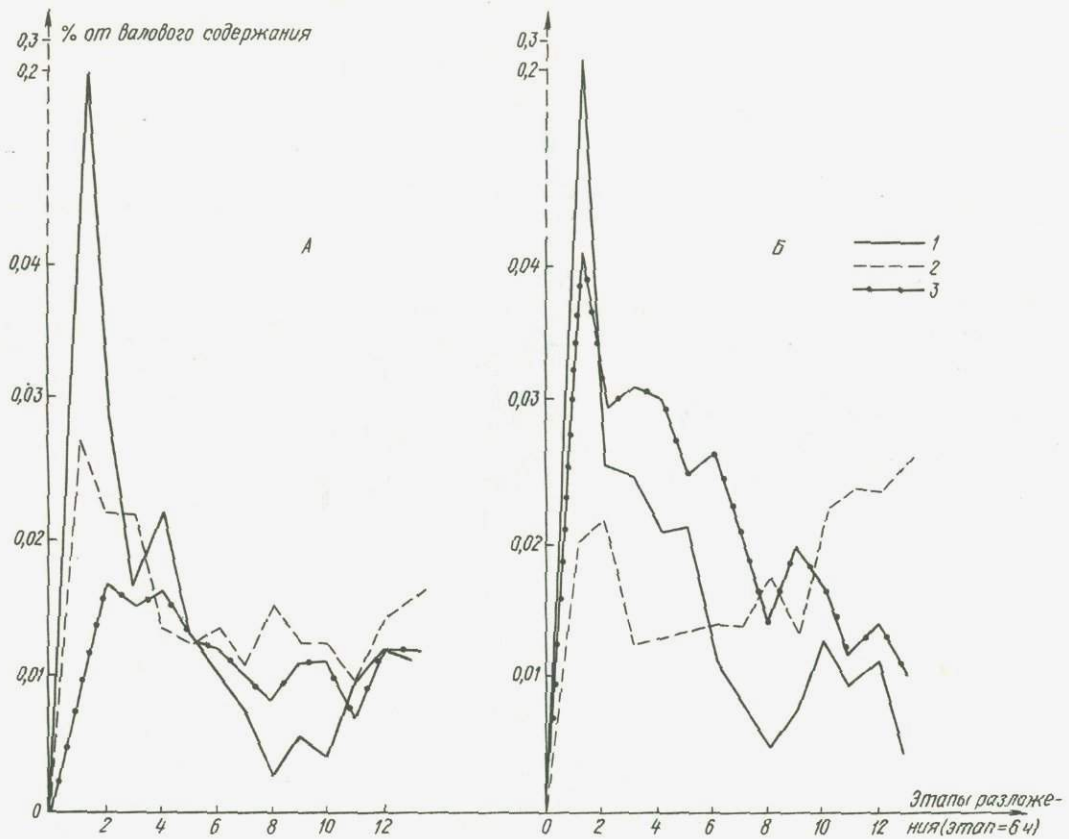


Рис. 11-3. Сравнительная подвижность элементов при разложении микроклина в течение двух месяцев: А - под воздействием фтора; Б - без воздействия фтора; 1 - калий; 2 - кремний; 3 - алюминий

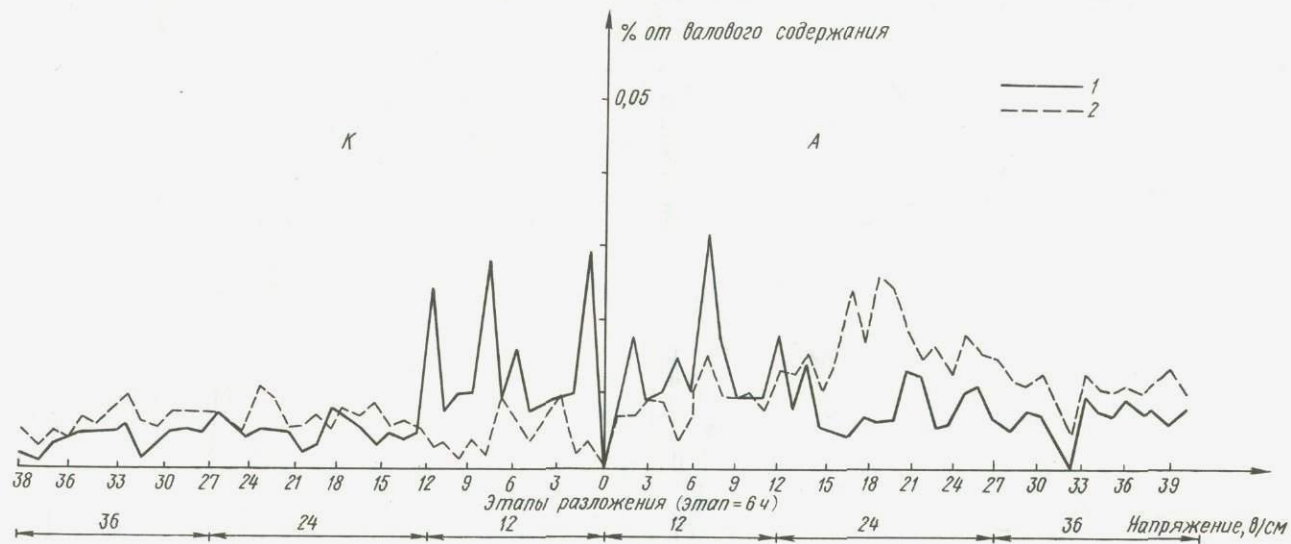


Рис.11-4. Вынос кремния в катодную (К) и анодную (А) камеры при разложении микроклина в течение шести месяцев: 1 - без воздействия фтора; 2 - под воздействием фтора

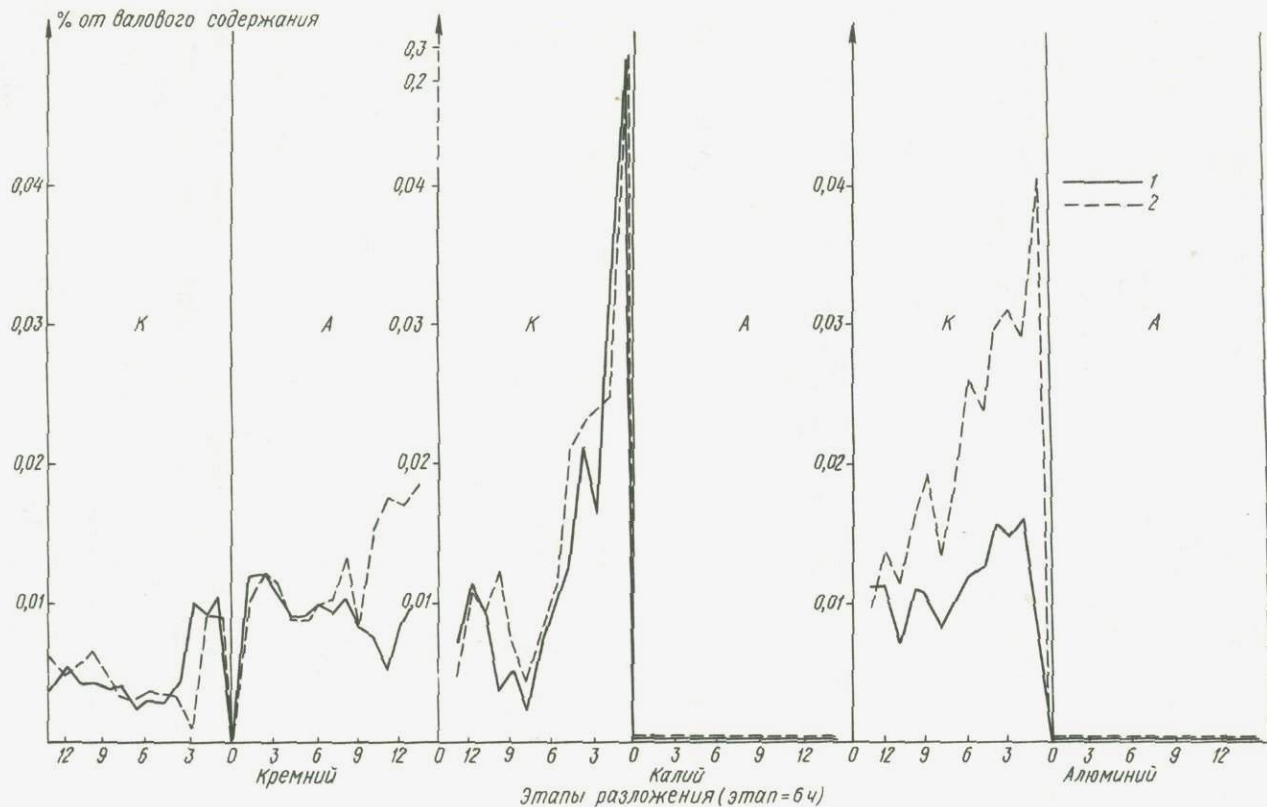


Рис.11-5. Вынос элементов в катодную (К) и анодную (А) камеры при разложении микроклина в течение двух месяцев: 1 - без воздействия фтора; 2 - под воздействием фтора

разование положительных комплексов. Об этом свидетельствует и частичное перемещение фтора, хотя как анион он должен был бы выноситься лишь в анодную камеру. О существовании комплексов алюминия со фтором в растворе указывается в работе К.Е.Клейнер (1950).

Для калия, как и для кремния и алюминия, характерно увеличение скорости выноса его из микроклина под воздействием фтора (рис. 5,6). Наибольший вынос его наблюдался в первые 6 часов. В последующие 6 часов интенсивность резко снизилась (приблизительно в 10 раз). В дальнейшем до конца эксперимента отчетливой разницы в выносе калия под воздействием фтора и без фтора не наблюдалось. По всей вероятности, в нача-

Химический состав исходного и микроклина, % на

Минерал	Вариант опыта		Продолжительность, месяцы	Гигроскопичность, H ₂ O	П.п.п. H ₂ O ⁺	SiO ₂	Al ₂ O ₃
	условия выветривания	действующие агенты					
Микроклин (исходный 1)	-	-	-	0,12	0,06	68,04	18,98
Микроклин остаточный (исходный 1)	Электро-диализ I2-36 В/см	Вода	6	0,10	1,52	67,76	18,64
		Вода + фтор	6	0,10	1,30	67,52	18,57
Микроклин остаточный (исходный 1)	Статические условия	Вода	6	Не найдено	0,70	68,04	19,10
		Вода + фтор	6	"	0,57	67,90	19,00
Микроклин (исходный 2)	-	-	-	"	0,50	66,80	19,73
Микроклин остаточный (исходный 2)	Электро-диализ I2 В/см	Вода	2	0,03	0,67	66,91	19,61
		Вода + фтор	2	Не найдено	0,81	67,01	19,62

ле разложения выносятся наименее прочно связанный калий, находящийся в местах дефектов кристаллической структуры.

Сравнение подвижности элементов показало, что интенсивность выноса меняется в зависимости от времени и условий разложения минералов (табл.3). В целом же скорости выноса Si, Al, K за весь период экспериментального выветривания в течение шести месяцев характеризуется следующими геохимическими рядами:

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O
K ₂ O > SiO ₂ > Al ₂ O ₃	1,62	1,19	1,78 (без F)
K ₂ O > SiO ₂ > Al ₂ O ₃	2,32	1,52	2,38 (с F)

За интенсивность выноса принималось отношение содержания элемента в растворах выветривания к его количеству в исходном минерале. Такая же

последовательность выноса K₂O, SiO₂, Al₂O₃ отмечается в работах И.Н.Антипова-Каратаева и Г.М.Кадер (1956,1958), где изучалось электродиалитическое разложение адуляра в воде в течение 1245 ч при pH в средней камере, равной 4,95, т.е. в среде приблизительно такой же, как в нашем эксперименте.

С.С.Морозов (1939) при изучении разложения микроклина и ортоклаза в углекислой среде (pH = 3,90-4,95) в статических условиях установил, что как из микроклина, так и из ортоклаза порядок выноса основных элементов следующий: K₂O > SiO₂ > Al₂O₃.

Анализируя результаты наших экспериментов, можно сделать вывод о том,

Таблица 2

остаточных продуктов выветривания абсолютно сухой образец

Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ Cl	Сумма окислов Σ	Аморфные формы	
						SiO ₂	Al ₂ O ₃
0,28	0,59	0,27	10,05	1,90	100,17	0,60	0,048
0,24	0,43	0,31	0,14	1,82	99,86	0,40	0,019
0,19	0,43	0,19	8,96	1,82	99,08	0,37	0,015
0,24	0,34	0,27	9,45	1,83	99,98	0,31	0,039
0,20	0,43	0,27	9,41	1,86	99,64	0,21	0,038
0,27	0,42	0,30	9,52	2,10	99,64	0,48	0,050
0,24	0,43	0,18	9,25	2,02	99,31	0,31	0,047
0,21	0,43	0,14	9,17	1,99	99,38	0,53	0,020

что наличие фтора в системе ускоряет процесс выветривания калишпатов. Фтор в известной мере оказывает влияние также на тип выветривания. Последнее проявляется в том, что под воздействием фтора интенсивность выноса кремния возрастает почти до уровня выноса калия, а степень доминирования над интенсивностью выноса алюминия становится большей, чем в тех случаях, когда в растворах отсутствует фтор. Видимо, наличие фтора в выветривающейся системе может благоприятствовать относительному обогащению глиноземом остаточных продуктов.

Для выяснения возможного каталитического характера воздействия фтора на выветривание микроклина опыты проводились в статических условиях, так как в динамических условиях, как уже отмечалось выше, невозможно было учесть баланс фтора.

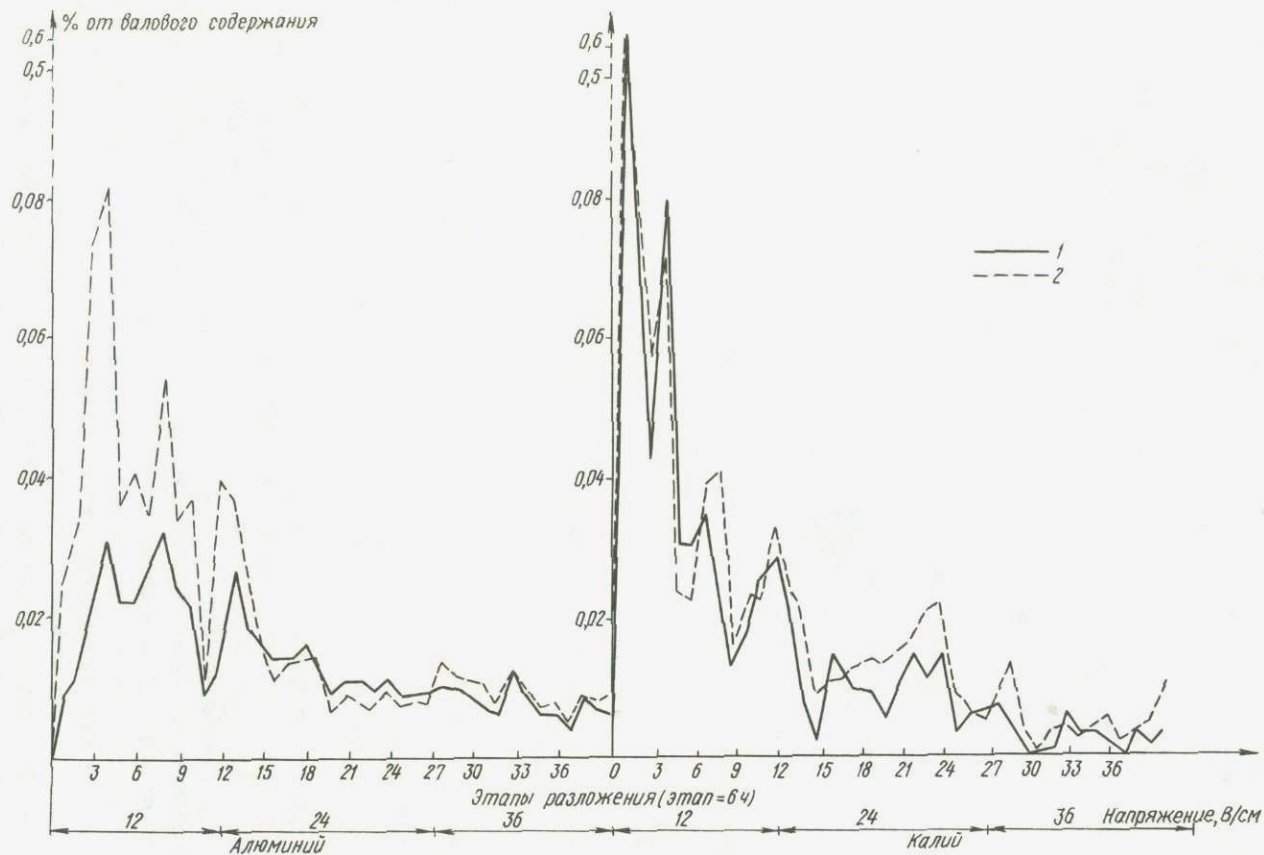


Рис.11-6. Вынос алюминия и калия в катодную камеру при разложении микроклина в течение шести месяцев: 1 - без воздействия фтора; 2 - под воздействием фтора

Эксперименты по разложению микроклина под воздействием и при отсутствии фтора ставились параллельно. В одну из систем введено 0,2 мг фтора. Кислотность среды обеих систем примерно одинаковая (табл. I). После окончания опыта (через 6 месяцев) содержание фтора в растворе оказалось равным 0,18 мг. Разница между начальной и конечной концентрациями составила 0,02 мг, т.е. находилась в пределах точности анализа. Установлено, что в опыте по разложению микроклина только водой было вынесено 1,76, а в присутствии фтора — 2,48 мг SiO_2 , т.е. на 0,62 мг

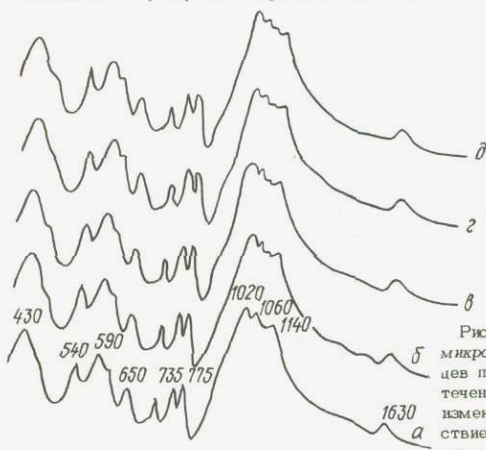


Рис. 11-7. ИК-спектры микроклина: а — исходный микроклин; б — измененный в течение двух месяцев под воздействием фтора; в — измененный в течение двух месяцев без воздействия фтора; г — измененный в течение шести месяцев под воздействием фтора; д — измененный в течение шести месяцев без воздействия фтора

больше. Содержание аморфной SiO_2 в остаточных продуктах в присутствии фтора меньше, чем при разложении в чистой воде, — соответственно 0,21 против 0,37%. Таким образом, фтор способствует растворению SiO_2 и оказывает деполимеризующее действие. Согласно реакции



0,2 мг фтора могут обеспечить высвобождение только 0,09 мг SiO_2 . Для выноса 0,62 мг SiO_2 необходимо в 7 раз больше ионов фтора, чем было введено в систему. Следовательно, чтобы обеспечить вынос 0,62 мг SiO_2 , ионы фтора должны обернуться 7 раз, вновь вступая в реакцию и регенерируя до исходного состояния. Это можно объяснить следующим образом. Известно, что SiF_4 — соединение неустойчивое и в водной среде подвергается гидролизу по схеме:



В растворе, как указывалось выше, не было избытка ионов фтора. Освободившийся в процессе реакции фтор вновь вступает во взаимодействие с элементами минерала, обеспечивая новый этап его десиликации и т.д. Тот факт, что количество внесенного в раствор фтора к концу опыта почти не изменилось (0,2 мг — начальное, 0,18 мг — конечное), позволяет считать, что воздействие фтора на увеличение скорости разложения полевого шпата носит каталитический характер.

Для подтверждения полученных результатов опыт поставлен вторично. Была взята глина следующего химического состава (в процентах на абсо-

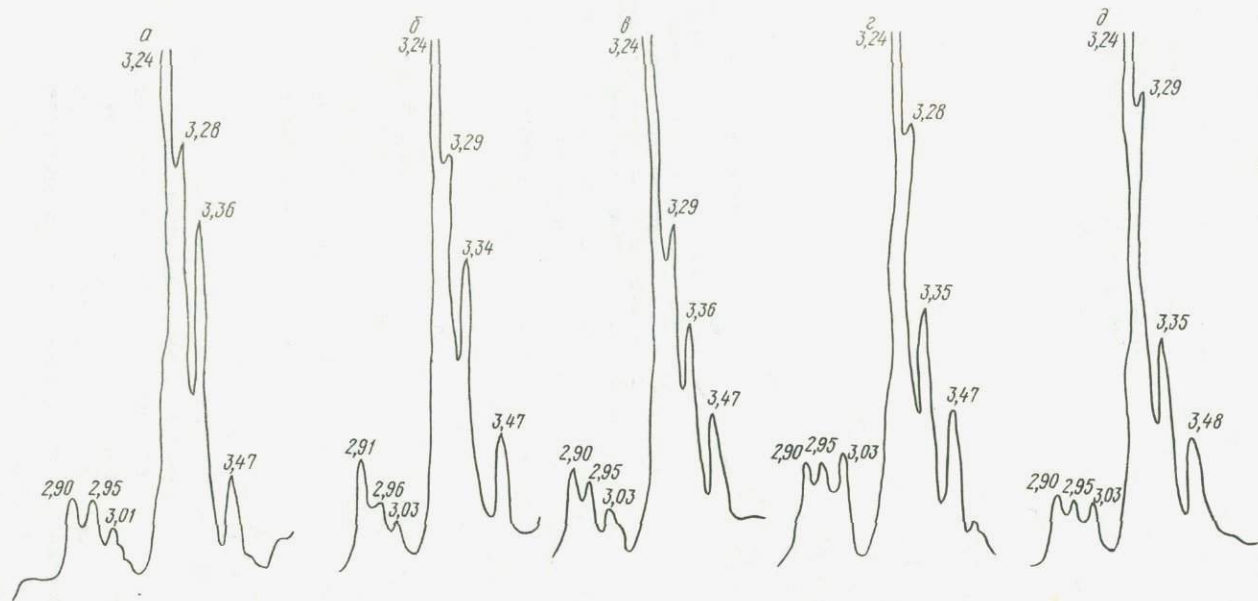


Рис.11-8. Рентгенограммы микроклина: а - исходный; б - измененный в течение двух месяцев под воздействием фтора; в - измененный в течение двух месяцев без воздействия фтора; г - измененный в течение шести месяцев под воздействием фтора; д - измененный в течение шести месяцев без воздействия фтора

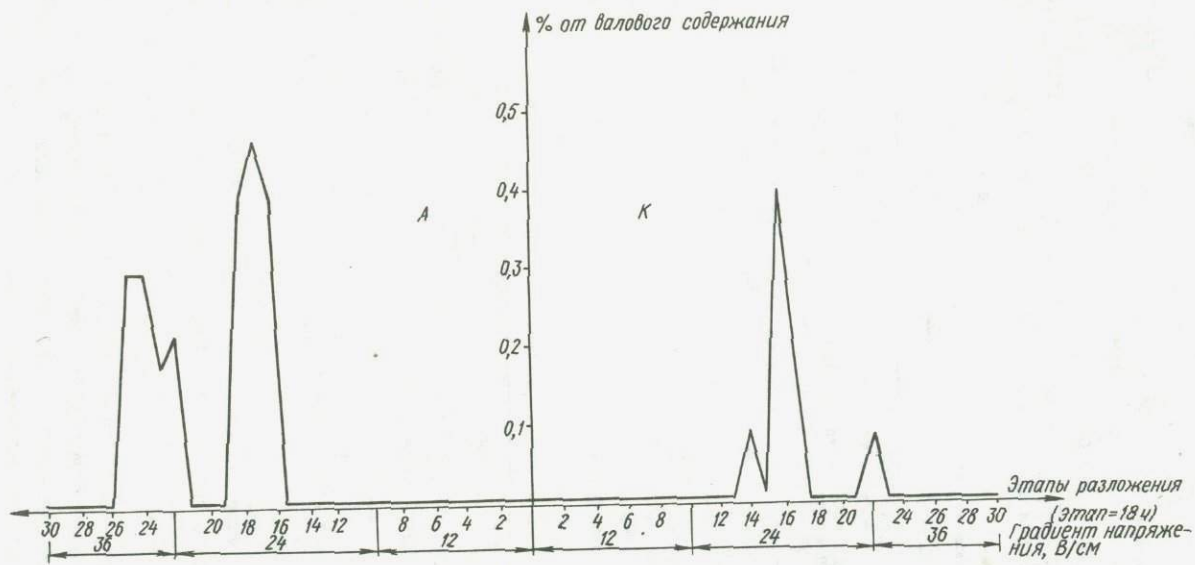


Рис.11-9. Вынос фтора из биотита в катодную (К) и анодную (А) камеры при экспериментальном разложении биотита и микроклина в одной системе

потно сухое вещество): H_2O^- — 2,34; SiO_2 — 83,35; Al_2O_3 — 8,38; e_2O_3 — 2,34; FeO — 0,17; CaO — 0,82; MgO — 0,63; Na_2O — 0,34; CaO — 1,36; TiO_2 — 0,40; MnO — 0,02; SO_3 — 0,16.

В одну из склянок, как и в первом опыте, было введено 0,2 мг фтора. Разница между начальным и конечным содержанием фтора составила 0,03 мг, в выносе кремния — 0,3 мг. Таким образом, чтобы обеспечить вынос 0,3 мг SiO_2 , нужно в три раза больше фтора, чем было введено в систему, т.е. он должен 3 раза обернуться для того, чтобы достичь полученного эффек-

Таблица 3

Интенсивность выноса элементов при различных условиях экспериментального выветривания, % от валового содержания

Минерал	Варианты опыта		Продолжительность опыта, месяцы	SiO_2					Σ
	условия выветривания	действующие агенты		католит	анолит	католит+анолит	на электроде	промежуточные камеры	
Микроклин (исходный 1)	Электро-диализ I2-36В/см	Вода	6	0,55	0,79	1,34	0,005	0,28	1,62
		Вода+фтор	6	0,67	1,28	1,95	0,01	0,36	2,32
Микроклин (исходный 1)	Статические	Вода	6						0,09
		Вода+фтор	6						0,12
Микроклин (исходный 2)		Вода	2	0,21	0,36	0,57	0,001	0,29	0,86
		Вода+фтор	2	0,20	0,51	0,71	0,001	0,51	1,22

Минерал	Варианты опыта		Продолжительность опыта, месяцы	Al_2O_3				K_2O		Σ
	условия выветривания	действующие агенты		като-лит	на электроде	промежуточные камеры	Σ	като-лит	промежуточные камеры	
Микроклин (исходный 1)	Электро-диализ I2-36В/см	Вода	6	1,12	0,04	0,03	1,19	1,47	0,31	1,78
		Вода+фтор	6	1,43	0,06	0,03	1,52	1,86	0,46	2,32
Микроклин (исходный 1)	Статические	Вода	6				0,06			0,27
		Вода+фтор	6				0,07			0,32
Микроклин (исходный 2)		Вода	2	0,42	Следы	0,03	0,45	1,14	0,21	1,35
		Вода+фтор	2	0,81	"	0,04	0,85	1,40	0,31	1,71

та десиликации глины. То, что в присутствии фтора выносилось больше SiO_2 , а количество внесенного фтора к концу второго опыта почти не изменилось, подтверждает наш вывод о каталитической роли воздействия фтора на выветривание микроклина (несмотря на то, что разница в выносе кремния в 2 раза меньше, чем в опыте с микроклином).

На каталитическую роль фтора при разложении микроклина указывает *Muhammed Jounis* с соавт. (1972), который попытался разложить полевой

шпат нагреванием его при 140 — 150°C с серной кислотой и соответствующим количеством катализатора CaF_2 в запаянных стеклянных пробирках. Установлено, что действие серной кислоты без катализатора на полевой шпат относительно слабое даже при высокой температуре. На ход реакции сильное влияние оказывает присутствие CaF_2 .

Анализ остаточных продуктов экспериментального выветривания не выявил существенных изменений микроклина. ИК-спектроскопией и рентгеноструктурным анализом (рис. 7,8) не обнаружено образование новых веществ в продуктах экспериментального выветривания. ИК-спектры снимались на приборе ИР-10 в виде прессовок с KBr в областях 400–1700 cm^{-1} . Рентгенограммы выполнены на установке ДРОН-05 с Cu -излучением.

Не наблюдается также существенных изменений в абсолютном содержании химических элементов (табл. 2). Следует, однако, отметить, что потери при прокаливании в остаточных продуктах выветривания микроклина на протяжении 6 месяцев приблизительно на 1% больше, чем в исходных, а количество калия примерно на 1% меньше. Увеличение потери при прокаливании и уменьшение содержания калия можно объяснить частичной гидратацией минерала — места ионов калия в структуре занимают ионы гидроксония H_3O^+ . Изложенное позволяет предположить, что выветривание микроклина развивалось главным образом на поверхности частиц.

При моделировании выветривания биотита и микроклина в одной системе (опыт четвертый) навеска биотита (3 г) помещалась в камеру, соседнюю с катодной, а такая же навеска микроклина — в камеру, расположенную рядом с анодной. После погружения минералов в воду произошло подщелачивание среды в обеих камерах до значения $\text{pH} = 7,0$. В течение эксперимента pH среды колебалась от 4,0 до 6,0.

При проведении опыта определялся вынос фтора из биотита в катодную и анодную жидкости. Поведение фтора свидетельствует о неравномерном характере его выноса (рис. 9). На начальных этапах разложения фтора не было ни в католите, ни в анолите. Через 252 ч от начала опыта он был обнаружен в катодной жидкости, несколько позже — (через 288 ч) в анолите. Очень быстро его вынос достигает максимума, затем резко падает до нуля и через небольшой промежуток времени он опять выносится в незначительном количестве в обе камеры. Через 414 ч фтора не было в католите, а спустя 468 ч — в анолите. В дальнейшем до конца эксперимента вынос его не зафиксирован. Суммарный вынос фтора составил 0,014% (2,62% от валового содержания), в том числе в анолит — 1,86, в католит — 0,76%.

После завершения опыта биотит подвергся макроскопическим, микроскопическим и рентгеновским исследованиям, микроклин был изучен рентгенографически (К.И. Лукашев, И.А. Добровольская, 1976).

Данные рентгеноструктурного анализа не выявили структурных изменений микроклина. Изучение продуктов экспериментального выветривания биотита показало, что он в отличие от микроклина существенно изменился. В конце опыта на мембране, прилегающей к анодной камере, были обнаружены скопления новообразований, внешне напоминающие глинистые мине-

ралы. Приуроченность их к мембране, прилегающей к аноду, свидетельствует об отрицательном заряде частиц. На дифрактограмме исходного биотита

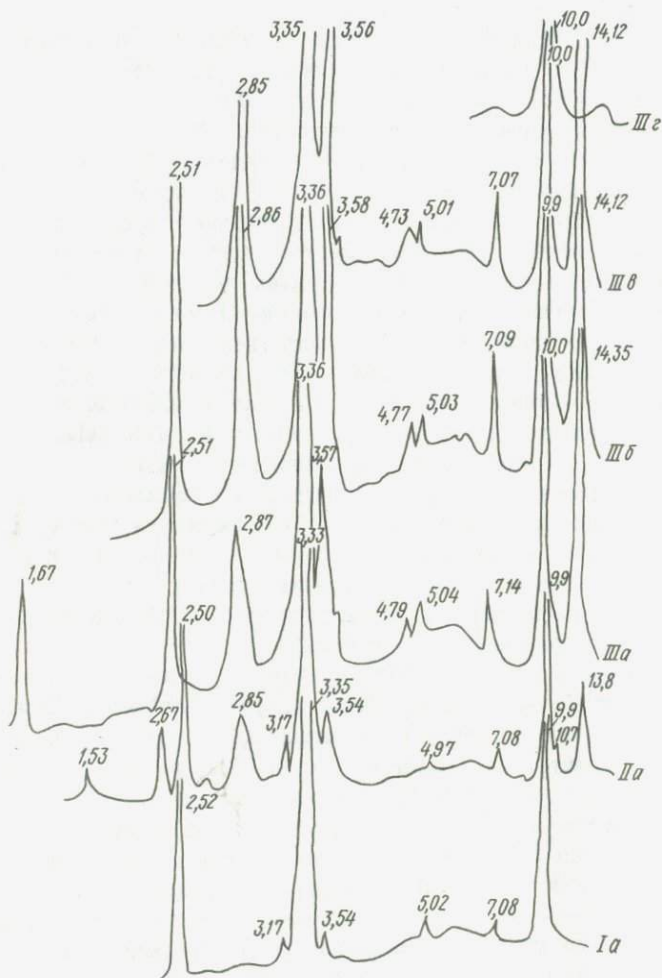


Рис. 11-10. Дифрактограммы биотита, подвергнутого экспериментальным исследованиям: I - биотит свежий; II - биотит измененный; III - глинистая пленка по биотиту; а - образец исходный; б - насыщенный магнием; в - насыщенный магнием и этиленгликолем; г - прокаленный

(рис. 10, Ia) отмечается интенсивный рефлекс $9,917 \text{ \AA}$, принадлежащий свежему биотиту, и небольшой - $7,08 \text{ \AA}$ - каолиниту, развивающемуся по серициту.

На дифрактограммах измененного биотита помимо биотита (рефлекс 9,9-10,0 Å) отмечаются гидробиотит (10,7 Å) и каолинит (7,08-7,14 Å)

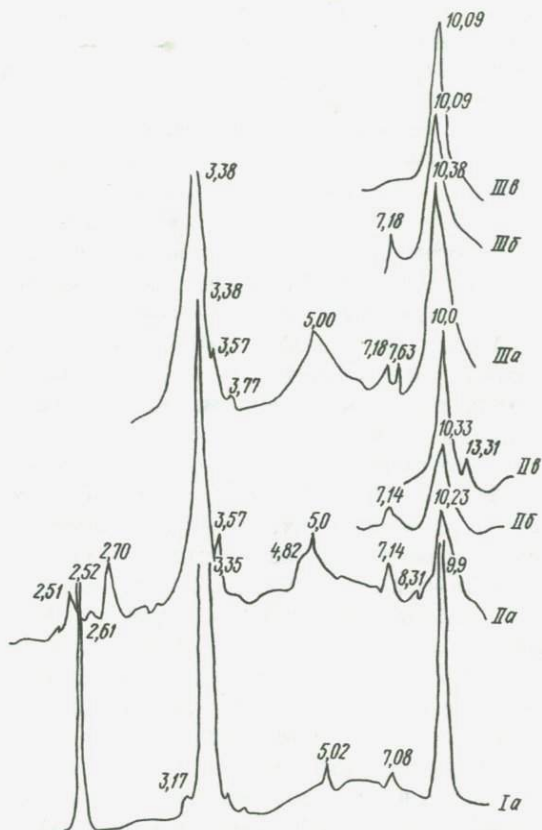


Рис.11-11. Дифрактограммы биотита из биотитовых гнейсов и развитой на них коры выветривания: I - биотит свежий, гл. 881 м; II - биотит измененный, гл. 876 м; III - биотит измененный, гл. 874 м; а - образец исходный; б - насыщенный глициерином; в - прокаленный

(рис. 10, Па). Дифрактограмма глинистых новообразований по биотиту четко показывает пик, характерный для вермикулита (14,35 Å). Рефлекс, принадлежащий каолиниту, возрастает. Вермикулит четко диагностируется в процессе обработки глины магнием и этиленгликолем (рис. 10, Ш б, в, г). Его рефлекс становится равным 14,12 Å, не изменяется после насыщения этиленгликолем и сокращается до 10,0 Å после прокаливания.

Микроскопически исходный биотит представлен неправильными, реже удлиненными чешуйками размером до 2,8 x 0,4 мм, темно-зеленовато-бурого

цвета. Иногда содержит включения мелких (до 0,04 мм) изометрических зерен монацита. По биотиту в краевых частях чешуек развивается серицит, приуроченный также к трещинам спайности, реже образующий секущие прожилковидные выделения. В отдельных случаях серицит гидратирован и замещается тонкоагрегатным каолинитом. Показатель преломления $I,640$.

Измененный в процессе эксперимента биотит микроскопически становится бледно-зеленоватым, местами желтоватым. Его чешуйки неравномерно (точками, пятнами, в виде сгустков) пропитаны гидроксидными железами. Он находится на разных стадиях изменения. Наименее измененными оказались чешуйки биотита желтовато-бурого, пятнами темно-бурого цвета. Они расщеплены по спайности и имеют тонковолокнистое строение. Такие чешуйки принадлежат гидробиотиту. Часть чешуек биотита становится светло-желтоватыми, местами бурыми, вследствие неравномерного пропитывания гидроксидными железами, некоторые чешуйки бесцветны. Интерференционная окраска их бледно-желтая с неравномерным и волнистым угасанием. Показатель преломления $n = I,588$. Они относятся уже к вермикулиту. Последний иногда представлен пористыми чешуйками с расщепленными краями. Пятнами и в краевых частях вермикулит приобретает тонкоагрегатное строение, замещаясь каолинитом с показателем преломления ($n_{\text{ср.}} = I,565$). Принимая во внимание, что для эксперимента биотит был взят в основном свежим и в исходном образце не содержалось вермикулита, а каолинит присутствовал в незначительных количествах, приходим к выводу, что в процессе экспериментальных исследований биотит подвергся изменениям с прохождением стадий: биотит - гидробиотит - вермикулит - каолинит.

В ряде работ (А.П.Афанасьев, 1969; А.В.Трубин, 1965; Besson и др., 1966) указывается, что процесс выщелачивания железисто-магнезиальных слюд представляет собой ионный обмен между калием, слюдой и катионами, находящимися в растворе. Степень выщелачивания слюд определяется возможностью реализации этого обмена. Роберт (Robert, 1969) считает решающим фактором эволюции слюды в вермикулит концентрацию катионов (Na^+ , Mg^{2+}) в окружающей среде. Kautz (1969) отмечает, что для перехода биотита в вермикулит или смешанослойный вермикулит-хлорит наиболее благоприятна кислая среда, для перехода биотита в монтмориллонит нужна застойная щелочная среда. Триоктаэдрические слюды флогопит-биотитового ряда превращаются в вермикулит в результате обмена K^+ на Ca^{2+} и Mg^{2+} , которые, гидратируясь, создают прослойки воды между силикатными ионами (Ю.С.Дьяконов и др., 1967).

Образование вермикулита в условиях нашего эксперимента осуществлялось в электрическом поле, слабокислой среде с циркуляцией раствора, содержащего много ионов калия и весьма незначительное количество Ca^{2+} и Mg^{2+} , поступающих из выщелачивающегося микроклина. Согласно литературным данным (А.П.Афанасьев, 1969; Ю.С.Дьяконов и др., 1967), образование вермикулита затормаживается при наличии в окружающей среде K^+ . Следует предположить, что образованию вермикулита в наших условиях способствовали кислая среда и переход ионов магния из октаэдрического

положения в структуре биотита в межслоевое пространство и вытеснение эквивалентного количества ионов калия. Образованию каолинита могло благоприятствовать, как это следует из работы А.П.Афанасьева (1967), подавляющее преобладание в растворе ионов калия.

Результаты экспериментального выветривания биотита сопоставлялись с данными изучения его в остаточных корках выветривания, развитых по биотитовым гнейсам, из которых отбирался материал для опытов. По данным рентгенометрических исследований (рис. II), биотит из кор выветривания в основном представлен гидробиотитом (рефлекс 10,23 – 10,38 Å, не изменяющийся после насыщения глицерином и сокращающийся после прокаливания до 10,0 Å), примесью каолинита (7,14–7,18 Å), содержание которого по разрезу возрастает. Это чешуйки неправильной и удлинённой формы с неровными извилистыми очертаниями желтовато-бурого, местами темно-бурого до черного (как и после эксперимента) цвета вследствие интенсивного пропитывания гидрокислами железа. Изменение биотита в профиле выветривания выразилось в основном в окислении содержащегося в его решетке закисного железа, в выносе его и пропитывании чешуек по спайности с образованием иногда полных псевдоморфоз по биотиту. По мере окисления и выноса железа биотит обесцвечивается и в дальнейшем расщепляется по спайности. Развитые по биотиту крупные чешуйки мусковита сохраняются почти без изменения. Однако его мелкие разновидности (серидит) в значительной степени преобразованы и замещаются вееровидными и сноповидными агрегатами каолинита. В других разрезах кор, представленных наиболее полными профилями выветривания, в процессе дальнейшего изменения гидробиотит замещается вермикулитом и каолинитом (А.С.Махнач, Н.Н.Левых, 1973). Замещение биотита вермикулитом отмечается также в работах других исследователей.

Выводы

1. Фтор способствует увеличению интенсивности выноса основных элементов из микроклина при его выветривании в воде.
2. Фтор в известной мере оказывает влияние также на тип выветривания. Последнее проявляется в том, что интенсивность выноса кремния приближается к скорости выноса калия. Видимо, наличие фтора в системе может благоприятствовать относительному обогащению глиноземом остаточных продуктов выветривания.
3. Воздействие фтора на ускорение процесса разложения микроклина носит каталитический характер.
4. За период экспериментального выветривания микроклина не достигнуты заметные структурные преобразования.
5. Биотит же в результате экспериментального выветривания в присутствии полевого шпата подвергся изменениям с прохождением ряда стадий: биотит — гидробиотит — вермикулит — каолинит.
6. Экспериментальное разложение биотита в водной среде при совместном нахождении его в системе с микроклином соответствует природным

процессам: в остаточных корках выветривания, развитых по биотитовым гнейсам, в основном представлен гидробиотит, являющийся одной из промежуточных стадий изменений биотита в процессе эксперимента.

7. Образование вермикулита при выветривании магниево-железистых слюд (биотита) может осуществляться не только в результате ионного обмена между калием слюды и магнием раствора, но также благодаря частичному переходу магния из октаэдрического положения в межслоевое.

ЛИТЕРАТУРА

Антипов - Каратаев, Кадер Г.М. К вопросу о генезисе минералов при выветривании первичных минералов. Труды Почвенного института им. Докучаева, т. 1. М., 1956.

Антипов - Каратаев А.Н., Кадер Г.М. Опыт экспериментального изучения процессов гидролиза первичных минералов и образование вторичных глинистых минералов. Труды 5-го совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии, М., 1958.

Афацасьев А.П. О химизме выветривания железисто-магнезиальных слюд в связи с образованием вермикулитовых месторождений. В сб.: Материалы семинара по геохимии гипергенеза и коры выветривания. Минск, 1969.

Власов К.А. Каталитическая роль фтора в процессе десиликации и генезиса бериллия. Труды Ломоносовского ин-та, IX. М., 1938.

Ворошилов Ю.И. Геохимия фтора в водах карбона Московского артезианского бассейна. М., 1972.

Гельфер Е.А. Гидрохимические факторы, определяющие различные содержания фтора в природных водах. Гидрохимические материалы, т.4. М., 1965.

Гинзбург И.И. Кора выветривания, ее диагностические признаки и значение в фашиальном анализе. В сб.: Методы изучения осадочных пород, т.2. М., 1957.

Гинзбург И.И., Яшина Р.С. Экспериментальные исследования в области выветривания. Труды ИГЕМ, вып.74. М., 1962.

Дьяконов Ю.С., Львова И.А. О превращении триоктаэдрических слюд в вермикулит. ДАН СССР, №2, 1967.

Захидов А.З., Назарова В.Е. Содержание фтора в источниках водоснабжения Узбекистана. Гигиена и санитария, №5, 1959.

Иткина Е.С. К геохимии фтора в осадочных породах. В сб.: Геохимия и гидрохимия нефтяных месторождений. М., 1963.

Казakov А.В. Фторapatитовая система равновесий в условиях образования флюорита в осадочных породах. Труды Института геологических наук, вып.114, геол. серии. М., 1950.

Карапетьяни М.Х. Введение в теорию химических процессов. М., 1970.

Клейнер К.Е. Алюминий-фторидные комплексы в растворах. ЖОХ, т.20, вып.10, 1950.

Книпович Ю.Н., Морачевский Ю.В. Фтор и фториды. В сб.: Анализ минерального сырья, вып.3. Л., 1959.

Коновалов Г.С., Огурцова О.С. Фтор в речных водах. Гидрохимические материалы, т.29. М., 1959.

Крайнов С.Р. Об уникальных содержаниях фтора в подземных водах ловозерского массива и влияние фтора на миграцию в них кремнезема. ДАН СССР, т.174, № 2, 1967.

Красикова В.М. О растворимости и формах нахождения кремнекислоты в растворах при процессах выветривания. Информационный сборник, 1961, №50.

Кузнецов В.И. Развитие учения о катализе. М., 1964.

Лукашев К.И., Добровольская И.А., Лукашев В.К., Левых Н.Н., Никитина Р.А., Васильева Л.И. Экспериментальное изучение изменения биотита в условиях, приближающихся к выветриванию. ДАН БССР, т. 20, №5, 1976.

Лукашев К.И. Фтор. В сб.: Геохимическое поведение элементов в геохимическом цикле миграции. Минск, 1964.

Махнач А.С., Левых Н.Н. Литология и геохимия кор выветривания, развитых на кристаллическом фундаменте Белоруссии. Минск, 1973.

Морозов С.С. К вопросу о генезисе почвенного поглощающего комплекса. Почвоведение, вып.27. Ученые записки Московского гос. ун-та, М., 1939.

Перельман Л.И. Геохимия элементов в зоне гипергенеза, М., 1972.

Ронов А.Б., Гирин Ю.П., Ермишина А.И. и др. Геохимия F в осадочном цикле. Геохимия, №11, 1974.

Руженова Т.Н. Фтор как микроэлемент в природных водах Иркутской области. Известия Иркутского с.-х. ин-та, вып.2, 1959.

Сретенская Н.Г. О состоянии кремния в водных растворах. В сб.: Экспериментальные исследования процессов минералообразования. М., 1970.

Страхов Н.М. Основы теории литогенеза, т.3. М., 1962.

Тагеева Н.В. Фтор и бор в природных водах и их связь с нефтяными месторождениями. ДАН СССР, т.34, №4, 5, 1942.

Трубин А.И. Экспериментальные данные о влиянии катионов на слюды. Известия АН Туркменской ССР, серия физ.-техн., хим. и геол. наук, №1, 1965.

Феношина У.И. К геохимии фтора в осадочных образованиях нормально-морского происхождения. В сб.: Материалы по минералогии, петрографии и геохимии осадочных пород и руд, вып.1. Киев, 1971.

Ферсман А.Е. Геохимия, т.1. М., 1934.

Хитаров Н.И., Рыженко П.П., Щекина Г.И. О форме кремнезема и глинозема в водных растворах. В сб.: Экспериментальное моделирование природных процессов. М., 1971.

Шишкина О.В., Батурин Т.Н., Бочкова В.С. Фтор в осадках и иловых водах высокопродуктивных зон океана. Геохимия, 1972.

Шербина В.В. Основы геохимии, М., 1972.

Armstrong Lee C. Decomposition and alteration of feldspars and spodumene by water. Am. Mineralogist, 1940, vol. 25, N 12.

Besson H., Lailliere S., Henin S. Observation sur la transformation mica-vermiculite. Bull. groupe franc. argiles, 1966, t. 18, N 14.

Kautz Karl. Laborversuche zum Abbau von Biotit. Contribs Mineral and Petrol., 1969, Bd. 24, N 3.

Muhammed Jounis, Mansoor Ahmad, Khalid Massod. A new approach to decomposition of potosphar into potassium and aluminium salts a preliminary report. Pakistan Journal of Scientific Research; 1972, vol. 24, N 3-4.

Roo bert H. Etude experimentale sur les process de vermiculitization des micas trioctalariques de l'evolution et conditions des gene-se vermiculites. Bull. groupe Franc. argilis. 1968, t. 20, N 2.

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ
Mn, Zn, Cd, Cu, Ni, Co, Cr
В МЕЗО-КАЙНОВОЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ БЕЛОРУССИИ

Изучение форм нахождения малых количеств редких элементов в минералах, рудах, породах — одна из интереснейших задач современной геохимии. Выдающаяся роль в изучении и выяснении форм нахождения редких элементов в минералах принадлежит основоположникам современной геохимии академикам В.И.Вернадскому, А.Е.Ферсману и В.М.Гольдшмидту. Термин "формы нахождения" был введен В.И.Вернадским в 1921 г.

Важность этого вопроса обуславливается прежде всего тем, что с состоянием микроэлементов в природных образованиях в значительной мере связана их способность к миграции.

Для изучения форм нахождения микроэлементов в породах и минералах применяются как химические, так и физические методы исследования. При определении форм нахождения элементов в горных породах, представляющих сложные многокомпонентные системы, допускающие собственно минеральное, изоморфное, сорбционное и солевое присутствие рудных микропримесей, необходимо применять высокочувствительные химические методы.

В советской и зарубежной практике при определении подвижных форм микроэлементов используются очень разнообразные экстрагенты: кислоты, щелочи, соли, буферные растворы, комплексообразователи и др. Довольно широкое применение как в СССР, так и за рубежом нашли методы холодной экстракции металлов и их сумм.

Для селективного растворения сульфидов Н.П.Смирновой (1968) был предложен метод холодного выщелачивания смесью аскорбиновой кислоты и перекиси водорода, успешно примененный К.М.Камероном, Г.Сиддли и др. (1973) для исследования распределения сульфидных фракций меди, никеля и кобальта в ультраосновных породах канадского щита.

Мира и Джексон (Mehra, Jackson, 1960) применили для удаления окислов железа из почв и глин метод дитионитлимоннокислой системы с буферным раствором бикарбоната натрия. Для этих же целей был предложен еще ряд методов: Тамма (Tamm, 1934), Кирсанова (1958), Деба (Deb, 1950), Штефановича (Stefanovitz, 1955) и др.

Сопоставление вытяжки Мира-Джексона с другими методами экстракции полуторных окислов (Тамма, Кирсанова, Деба) было сделано Н.И.Горбуно-

вым (1963) и Л.И.Возна (1964). Их исследования показали, что этот метод по сравнению с другими наиболее эффективен для извлечения несиликатных форм железа, но степень извлечения зависит от их окристаллизованности. Наиболее легко экстрагируются аморфные формы.

Метод Мира и Джексона применяется многими исследователями для различных научных целей. А.Г.Кочарян, А.М.Эленбоген (1969) с помощью этого метода исследовали формы нахождения меди, свинца, цинка во вторичных литогеохимических ореолах.

П.В.Елпатыевский (1969) при изучении форм закрепления меди в почвах Урала использовал схему подготовки почвы к минералогическому анализу, предложенную Джексоном (Jackson, 1958). Краткое изложение этой схемы было сделано И.Н.Антиповым-Каратаевым в журнале "Почвоведение" за 1961 г. Она включает обработку почвы или породы 1 н. раствором уксуснокислого натрия для выделения обменных оснований, легкорастворимых солей, карбонатов и 30%-ной перекисью водорода для разрушения органического вещества. Остаток почвы или породы после разрушения органического вещества подвергается обработке по методу Мира-Джексона с целью извлечения свободных гидроксидов железа. Заключительный этап химической обработки проб - содовая вытяжка 2%-ной Na_2CO_3 .

По П.В.Елпатыевскому (1969), содовая вытяжка оказывается, как правило, наиболее обогащенной медью, особенно в случае обработки проб, содержащих сульфиды.

Ларен и Крауфорд (Laren, Crauford, 1973) для фракционирования меди из почв также применяли последовательную обработку реактивами:

1) 0,005 М раствором хлористого кальция и 2,5%-ным раствором уксусной кислоты для выделения обменных и сорбированных ионов;

2) раствором пиросульфата калия выделялась медь из органической фракции;

3) медь, связанная с оксидами железа, выделялась шавелевокислым буферным раствором;

4) остаточная медь определялась после разложения почвы плавиковой кислотой.

Роуз, Сур (1973) использовали обработку проб, модифицированную, согласно Джексоному, для изучения распределения микроэлементов по минеральным фазам донных осадков.

Мы изучали распределение форм микроэлементов в мезо-кайнозойских отложениях с помощью метода последовательных вытяжек, модифицированного по Роузу-Джексоному. Наши экспериментальные исследования включают изучение форм нахождения Mn, Zn, Cu, Ni, Co, Cd, Cr, сорбированных, связанных с гидроксидными железами и марганца, в составе металлоорганических соединений и в виде изоморфных примесей в силикатах. Применялась следующая обработка проб:

1. Выщелачивание 1 н. раствором уксуснокислого натрия, подкисленным уксусной кислотой до pH 5. При этом происходит вытеснение обменных катионов ионом натрия, удаляются растворимые минералы и в меньшей мере

карбонаты. Разрушая карбонатные новообразования, эта вытяжка не затрагивает гипогенных минералов и окислов. Растворы после двухсуточного выщелачивания, условно названные "холодными экстрагентами", анализировались на атомно-абсорбционном спектрофотометре для определения содержания элементов, перешедших в раствор.

2. Нерастворившаяся твердая фаза во влажном состоянии обрабатывалась 30%-ной перекисью водорода, избыток перекиси разлагался путем нагревания, а высвобожденные элементы растворялись в уксуснокислом натрии и определялись, как и в первом случае. При такой обработке в раствор переходят органическое вещество, окислы марганца и сульфиды. Эта вытяжка условно названа "органической фракцией".

3. Нерастворившийся остаток после предыдущей обработки подвергался воздействию 3%-ного раствора соляной кислоты. Из-за трудностей в приобретении дитионита натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) мы вынуждены были заменить реактив Мира-Джексона солянокислым раствором. Соляная кислота растворяет аморфные несиликатные полугорные окислы и частично кристаллические (Н.И.Горбунов, Г.С.Дзядевич, Б.М.Туник, 1961). Микроэлементы, перешедшие в раствор с гидроокислами железа, определялись на атомно-абсорбционном спектрофотометре.

4. Остаток высушивался в сушильном шкафу при 110°C , затем разлагался смесью плавиковой и серной кислот в платиновом тигле на песчаной бане и обрабатывался соляной кислотой. После перевода солянокислого раствора в мерную колбу он анализировался на содержание микроэлементов, высвободившихся из кристаллической структуры силикатов, атомно-абсорбционным методом.

Путем сравнения четырех фракций изучены особенности распределения отдельных элементов в разновозрастных отложениях Белорусского Полесья (разрезы в районе населенных пунктов Страдубка, Дворец, Ельск, Бринев, Дорошевичи). Палеогеографические и геохимические условия образования этих отложений описаны в работе В.К.Лукашева, В.А.Кузнецова, Л.И.Матручка (1974).

Наиболее древние глинистые породы полтавской серии вскрыты в естественном обнажении около д.Страдубка Лоевского района Гомельской области (рис.1). Представлены они отложениями верхнеолигоценового возраста морского и континентального генезиса. На морских глауконитовых песках залегают темно-серые, почти черные, ленточноподобные глины. В верхней части горизонта они переходят в сизовато-серые, плотные, вязкие глины. До последнего времени считалось, что это пресноводные глины и собственно с них начинается континентальная история развития Полесья в кайнозое (П.И.Дорофеев, С.С.Манькин, 1969). Многочисленными геохимическими исследованиями (В.К.Лукашев, 1972; В.А.Кузнецов, 1973; В.К.Лукашев и др., 1974) обнаружены следы влияния морской воды, что позволяет считать эти глины скорее прибрежно-морскими. Согласно данным механического состава черных глин из основания разреза, они являются тонкодисперсными образованиями (содержание фракции $< 0,01$ мм 58,54%, при-

чем на долю фракции $< 0,001$ мм приходится 22,68%) со значительной примесью алевритового материала (30,91%). Основной глинистый минерал — каолинит; монтмориллонит и гидрослюда присутствуют как примесь. В песчано-алевритовых фракциях преобладает кварц (89,0–91,0% в расчете на средневзвешенное содержание) и полевые шпаты (8,1–8,3%). Выход тяжелых минералов незначителен, наибольшие концентрации обнаружены во фракции

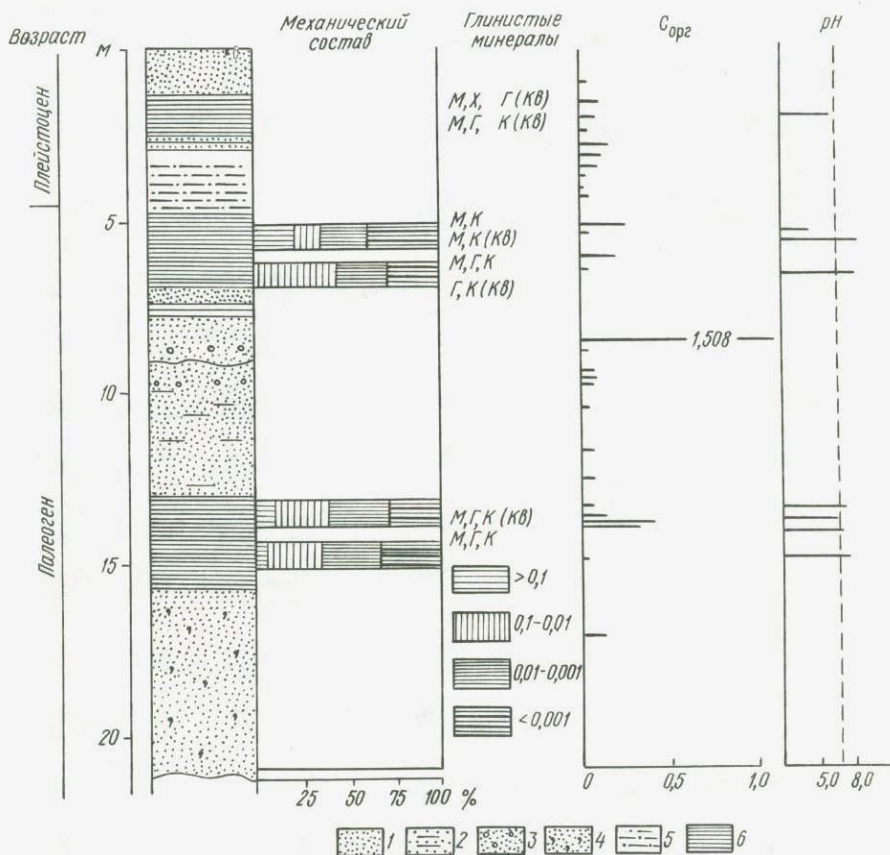


Рис. III-1. Литогеохимическая характеристика разреза Страдубка: 1 — песок; 2 — песок глинистый; 3 — песок с гравием и галькой; 4 — песок кварцево-глауконитовый; 5 — алеврит; 6 — глина

0,1–0,05 мм и составляют 0,71–0,80%.

Ассоциации тяжелых минералов — это преимущественно минералы пород изверженного и метаморфического комплексов. Вероятно, процессы выветривания и многократного переотложения привели к концентрации в тяжелой фракции довольно устойчивых акцессорных минералов (ильменита — 32,3%,

рутила — 18,8; лейкоксена — 14,0; циркона — 10,4; метаморфических минералов — 12,3%). Морфологические особенности минералов как легкой, так и тяжелой фракции также свидетельствуют об их неоднократном пере-

к различным гранулометрическим фракциям: первые накапливаются во фракции 0,25–0,1 мм, а вторые — во фракции мелкоалевритовой размерности. В тяжелой фракции не встречен глауконит как индикатор морской среды.

Распределение форм Fe

Место отбора	Номер образца	Глубина, м	Возраст генетический тип	Порода	Распределение форм Fe	
					1 н	CH ₂ COONa
Доршевичи Гомельской обл., обн. 191	8	2,4–2,5	Q, l	Глина серая	0,004 0,03*	
Кисели Минской обл., бассейн Немана, скв. 017	4	160,4–160,8	Q ^{vd} l-al	Суглинок серый, местами песчанистый	0,003 0,19	
Дворец Гомельской обл., Д-2-72	6	1,6 м от уреза воды	N, l	Глина черная	0,003 0,29	
Бриневский участок, скв. 2410	5	48,6	N-Pg ₃ pt	Глина зелено-серая	0,001 0,04	
"	16	72,5	"	Глина с гиб-ситом	0,002 0,26	
Ельск, скв. 2	5	13,0	"	Глина серая с зеленым оттенком	0,002 0,05	
	8	21,5	"	Глина серая	0,0003 0,01	
	II	35,0	"	Глина серая с органикой	0,008 0,35	
	I7	49,3	"	Глина темно-серая	0,001 0,06	
Страдубка С-I-72	I	1,3	N ₁ -Pg ₃ l	Глина пестро-цветная	0,005 0,07	
	I4	9,0	N ₁ -Pg ₃ m	Глина темно-серая	0,002 0,09	
Центральное Полесье	II-I	260,0–260,5	P-T	Халькопирит	0,18 8,91	
Скв. 295	428	337,8–341,3	"	Медистый песчаник	0,01 1,81	
	436	356,0–359,0	"	"	0,03 0,75	
	448	374,0–375,7	"	"	0,02 1,20	

* В знаменателе приведены величины процентов элементов в числителе—содержание элементов в вытяжках.

отложения. Аутигенные минералы представлены бурыми окислами Fe и Ti — содержащими минералами — брукитом и анатазом, испытывающими тяготение

Таблица I

и Mn в породах юга Белоруссии

Fe, %				Mn · 10 ⁻³ %				
30%-ная H ₂ O ₂	3%-ная HCl	в нерастворимом остатке	валовое содержание	1 н CH ₂ COONa	30%-ная H ₂ O ₂	3%-ная HCl	в нерастворимом остатке	валовое содержание
0,003 0,47	0,05 7,94	0,58 92,0	0,63	0,04 0,90	0,17 3,83	0,13 2,93	4,10 92,34	4,44
0,003 0,19	0,23 14,28	1,37 85,09	1,61	5,20 26,40	1,40 7,10	2,90 14,70	10,20 51,80	19,70
0,006 0,58	0,04 3,92	0,97 95,09	1,02	0,05 1,29	0,18 4,78	0,14 3,62	3,50 90,50	3,87
0,002 0,08	0,17 6,90	2,31 93,14	2,48	1,30 21,70	2,30 38,40	2,40 40,00	Следы	6,00
0,002 1,30	0,08 10,40	0,68 88,31	0,77	1,30 28,50	2,00 43,90	0,16 3,52	1,10 24,20	4,56
0,002 0,05	0,18 5,29	3,23 94,72	3,41	3,80 22,20	2,00 14,81	2,60 19,26	5,10 37,78	13,50
0,0003 0,03	0,43 14,58	2,52 85,42	2,95	1,90 5,59	3,50 10,29	23,60 69,41	5,00 14,70	34,00
0,008 0,18	0,005 0,02	2,24 99,50	2,25	1,70 26,98	0,90 14,28	1,40 22,22	2,30 36,51	6,30
0,001 0,36	0,05 2,98	1,63 97,02	1,68	1,00 13,40	0,70 9,38	0,66 8,85	5,10 68,36	7,46
Следы	0,27 4,09	6,32 95,75	6,60	0,45 50,00	Следы	0,45 50,00	Следы	0,90
0,001 0,05	0,13 6,05	2,02 93,95	2,15	0,10 10,41	0,27 21,12	0,59 61,46	"	0,96
0,18 8,91	0,97 48,01	0,69 34,16	2,02	0,50 0,63	2,40 3,00	2,30 2,88	74,70 93,49	79,90
0,002 0,36	0,16 29,1	0,38 67,10	0,55	2,80 34,57	1,30 16,05	1,40 77,28	2,60 32,10	8,10
0,001 0,25	0,07 17,0	0,34 82,92	0,40	1,40 50,36	0,60 21,58	0,78 28,06	Следы	2,78
0,007 0,42	0,65 38,92	1,00 59,88	1,67	12,00 16,53	2,00 2,75	55,80 76,86	2,80 3,86	72,60

тов от валового содержания,

Выветрелый, разрушенный глауконит (до 1,6%) обнаружен в легкой фракции размерности 0,05–0,01 мм.

Залегающие выше по разрезу пестроцветные глины также датируются

верхним олигоценем. Они отлагались в мелких пресноводных бассейнах озерно-старичного и озерного типов, т.е. в пресноводных континентальных условиях (С.С.Маныкин, 1959). По механическому составу эти глины близки к описанным выше. Содержание фракции $< 0,01$ мм равно 56,59, алевроитового материала — 26,16%. Отличие заключается в значительном увеличении содержания фракции $< 0,001$ мм — до 31,42 против 22,68% у описанных выше черных глин.

Произошло изменение и в составе глинистых минералов. В ассоциации не участвует гидрослюда. По-прежнему преобладает каолинит, монтмориллонит встречается как примесь. Содержание кварца во фракциях песчано-алевритовой размерности достигает почти 100%, количество полевых шпатов, даже с уменьшением размера зерен, остается незначительным. Общее содержание тяжелых минералов по сравнению с описанными выше черными глинами несколько возросло, максимальный выход (до 3,51%) приурочен к фракции 0,05–0,01 мм и, несомненно, связан с наибольшим накоплением здесь аутигенных минералов. Ассоциация тяжелых терригенных минералов остается той же, что и у черных глин, с небольшими вариациями в процентном содержании, так как при увеличении количества аутигенных минералов происходит перераспределение терригенной части тяжелой фракции. Пересчет на безаутигенную фракцию не производился. Данные по минеральному составу этих отложений приведены в книге В.К.Лукашева, В.А.Кузнецова, Л.И.Матрунчика (1974) в табл. 23.

Пестроцветные глины довольно сильно обогащены аутигенными минералами окислов и карбонатов железа, сульфиды железа встречаются в незначительных количествах. По Г.И.Теодоровичу (1947), кислая фация в континентальных пресноводных условиях, определяющая переход от морских условий к континентальным, характеризуется наличием гидроокислов Fe с высоким содержанием в составе глинистых минералов каолинита. Пестроцветные глины, особенно с преобладанием в окраске вишневого цвета, содержат большое количество гидроокислов Fe (53,2% в пересчете на средневзвешенное содержание, 92,9% во фракции 0,25–0,1 мм). Пестроцветные глины, у которых преобладает серая окраска, отличаются высоким содержанием сидерита, который концентрируется в мелкоалевритовой фракции. Сидеритом почти полностью замещаются зерна глауконита, сильно корродируются зерна кварца. Можно предположить, что образование сидерита происходило в опресненном бассейне седиментации, характеризующемся восстановительной обстановкой среды, в которой он обычно формируется. Такой набор аутигенных минералов, характеризующих противоположные условия седиментации, свидетельствует о неоднократной смене окислительно-восстановительного режима.

Разрез в районе д. Дворец Речилкого района Гомельской области (рис.2) изучался многими авторами (Г.И.Горецкий, 1970; В.К.Лукашев, 1970; В.А.Кузнецов и др., 1971; Н.А.Махнач, 1971; П.И.Дорофеев, Ф.Ю.Величкевич, 1971; В.К.Лукашев, Я.И.Аношко, В.И.Витушко, 1974; Е.А.Ильин, 1974 и др.). Здесь под двумя горизонтами морен (днепровской и окской) и

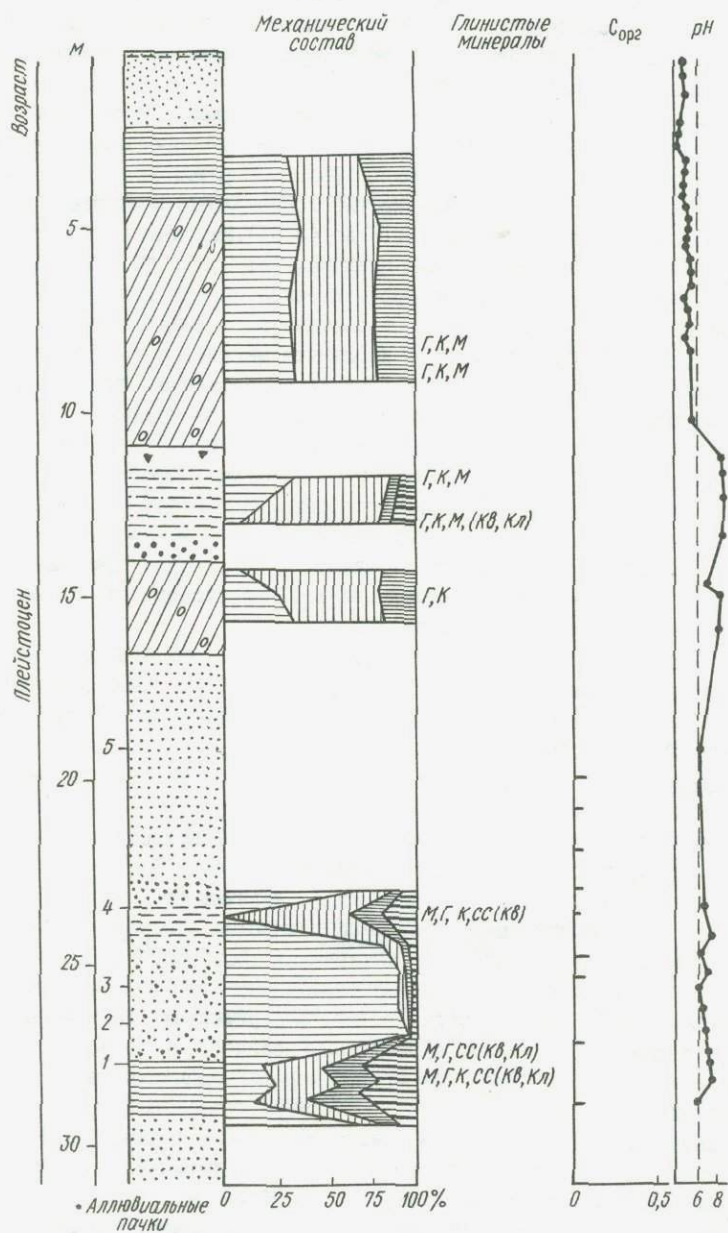


Рис. III-2. Литогеохимическая характеристика разреза Дворец. Условные обозначения те же, что на рис. III-1

озерно-аллювиальной толщей нижнего антропогена залегают темно-серые, насыщенные органическим веществом пойменные отложения древней аллювиальной свиты. Имеющиеся в настоящее время данные не позволяют судить однозначно о возрасте этих отложений.

Механический состав темно-серых и черных глин с рассеянным органическим веществом характеризуется следующими особенностями: среднее содержание песчаной фракции равно 12,73%, алевритовой — 33,76, фракции < 0,01 мм — 53,06%, причем количество тонкопелитовой фракции составляет 27,09% (при колебаниях от 17,16 до 43,6%). Медианный диаметр этих пород колеблется в значительных пределах (от 0,002 до 0,037 мм при среднем значении 0,016 мм). Минералогический анализ глин из основания разреза у д. Дворец показал, что в составе ассоциации глинистых минералов преобладает монтмориллонит, каолинита меньше, а содержание гидрослюда незначительное. Для легкой фракции подверженных иммерсионному анализу составляющих характерно доминирующее распространение кварца при невысоком содержании полевых шпатов (во фракции 0,25–0,1 мм — соответственно 99,0 и 47,0%, а во фракции 0,05–0,01 мм — 90,3 и 21,9%). Ассоциация тяжелых минералов в них представлена ильменитом (37,42%), рутилом (15,6%), цирконом (15,0%), лейкоксенном (13,1%), метаморфическими минералами (11,7%), т.е. набором, близким к ассоциации тяжелых минералов неогеновых и палеогеновых отложений юга Белоруссии, что позволяет судить об общности питающей провинции.

Из аутигенных минералов следует отметить, хоть и в небольших количествах, пирит (до 0,6%), анатаз и брукит (1,1%) и очень незначительное содержание гидроокислов Fe. Изредка в глинах встречаются куски пиритизированной древесины.

Скважина № 2, пробуренная в 2 км юго-западнее Ельска, вскрывает толщу глин полтавской серии значительной мощности — до 44 м (рис. 3). Лежат они на палеогеновых харьковских песках и представляют собой пример четко выраженной цикличности глинистого осадконакопления. Это неоднородные по цвету, плотности, структуре, наличию алевритового материала и по другим литологическим признакам глинистые отложения. Можно, вероятно, выделить 3 таких цикла: в интервалах 50,0–36,0 м, 18,0–36,0 м и 18,0 — контакт с антропогеновыми отложениями. Каждый из них характеризуется сменой глин от песчанистых, алевритистых до плотных, жирных мелкокомковатого сложения, с различным количеством рассеянного органического вещества. В этих циклотемах хорошо видны изменения в гранулометрическом составе.

В интервале 50,0–36,0 м в основании глины содержат 60,39% фракции < 0,01 мм и 15,21% алевритового материала, в верхней его части процент этих фракций уже составляет 48,16 и 48,53 соответственно. В следующем интервале 36,0–18,0 м процентное содержание фракций изменяется подобным образом снизу вверх: фракции < 0,01 мм — от 87,10 до 64,64%, а количество алевритового материала увеличивается с 11,34 до 25,8%. В самом верхнем отрезке этой толщи можно проследить такие же изменения в гра-

нулометрическом составе: последовательное возрастание к верхнему контакту содержания алевритового материала с II,33 до 4I,68%.

Основной глинистый минерал в этом разрезе — монтмориллонит. В ассоциации глинистых минералов принимают участие гидрослюда и каолинит. Только в верхней части толщи в интервале 10,0—14,0 м полностью отсутствует гидрослюда. Выше по разрезу до 6,0 м ее количество значительное, а примесь является каолинит.

В распределении терригенных минералов не наблюдается каких-либо

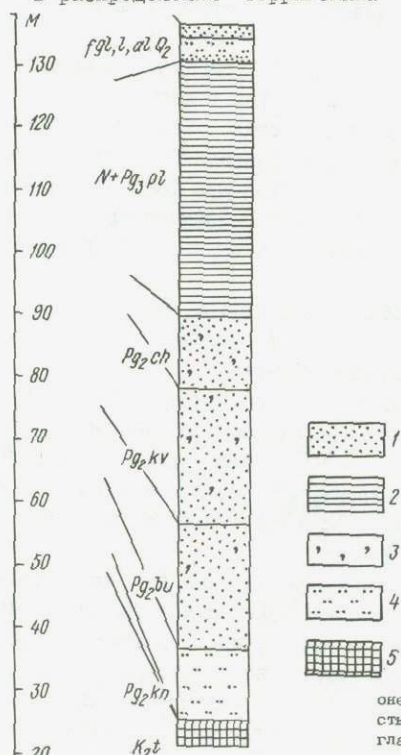


Рис. III-3. Разрез кайнозойских отложений в районе Мозыря (скв.2, Ельск): 1 - песок среднезернистый с примесью крупнозернистого; 2 - глина; 3 - глауконит; 4 - алеврит; 5 - мел

значительных изменений. В песчано-алевритовых фракциях, исследованных иммерсионным методом, основным минералом является кварц, содержание полевых шпатов невелико. В тяжелой фракции изменение фациальной обстановки осадконакопления оказывает существенное влияние на общий выход тяжелых минералов. Например, концентрация на глубине 21,5 м аутигенного родохромита повышает выход тяжелой фракции (0,25—0,1 мм) до 36,92% на фоне незначительного содержания (0,11%). Ассоциация тяжелых терригенных минералов типична для полтавской серии Белорусского Полесья и состоит из ильменита (25,5%), циркона (18,9%), рутила (12,4%), лейкоксена, метаморфических минералов. В пределах разреза не отмечено каких-либо значительных количественных и качественных изменений.

Зато аутигенные минералы являются чуткими индикаторами изменений

фациальных условий осадконакопления. Изменение содержания пирита, значительная концентрация гидроокислов железа, их совместное нахождение в породе указывает на смену озерных условий аллювиальными. Это хорошо подтверждается данными гранулометрического анализа. В разрезе описываемой скважины на глубине 49,3 м пирит встречается в небольшом количестве. Выше, на глубине 37,8 м, пиритом и гидроокислами Fe представлена почти вся тяжелая фракция, особенно мелкопесчаной размерности. В этом же интервале глины имеют значительную примесь алевритового материала, содержание которого несколько превышает количество пелитовых частиц.

Выше по разрезу, на глубине 35,0 м, преобладает аутигенный минерал - сидерит, составляющий всю мелкопесчаную фракцию (ее тяжелую часть), в более мелких фракциях встречается редко. В интервале 21-24 м условия осадконакопления оказались благоприятными для образования родохрозита ($Mn(Fe)CO_3$), почти полностью составляющего тяжелую фракцию 0,25-0,01 мм. В самой верхней части разреза среди аутигенных минералов появляется, хотя и в незначительных количествах, карбонат кальция, присутствуют пирит и гидроокислы Fe.

Следует отметить значительное содержание аутигенных титанистых минералов (анатаза и брукита), тяготеющих обычно к мелкоалевритовым фракциям и свойственных большей части глинистым осадкам.

Скважина № 2410, пробуренная на участке Бринев Петриковского района, обнаружила бурогольную залежь (рис. 4). Неогеновые отложения здесь залегают на морских палеогеновых песчано-алевритовых породах киевской свиты и представлены снизу вверх по разрезу песками мелко- и среднезернистыми, пластом бурых углей мощностью до 16 м и толщей глин, переслаивающихся с алевритами и песками.

Глины на контакте с бурым углем светло-серые, местами до темно-серых и черных, пористые, легкие. Содержат большое количество растительных остатков, а также рыхлых белых и розоватых включений, развитых по трещинам и пустотам, часто образующих псевдоморфозы по растительным остаткам. Перекрываются эти глины прослоем глинистого алеврита, выше идут глины черные, жирные, массивной текстуры, трещиноватые. Они представляют собой тонкодисперсные образования с содержанием фракции $< 0,00$ мм до 76,38%. Медианный диаметр равен 0,004 мм (среднее значение).

Основная часть глин вскрыши представлена смесью монтмориллонита, гидрослюда и каолинита, ассоциацией минералов, характерной для глин полтавской серии Белорусского Полесья. На контакте с бурыми углями основным глинистым минералом является каолинит; гидрослюда и монтмориллонит содержатся в незначительных количествах. В этих же глинах обнаружен гиббсит (К.И. Лукашев, В.К. Лукашев, В.А. Вечер, 1975).

Доминирующий терригенный минерал песчано-алевритовых фракций - кварц, часто составляющий до 100% легкой фракции. Нарушений в составе ассоциации тяжелых минералов не наблюдается, и она по-прежнему состоит из ильменита, лейкоксена, циркона, рутила. Общее весовое количество тяжелых минералов иногда сильно увеличивается, в основном в глинах, непосред-

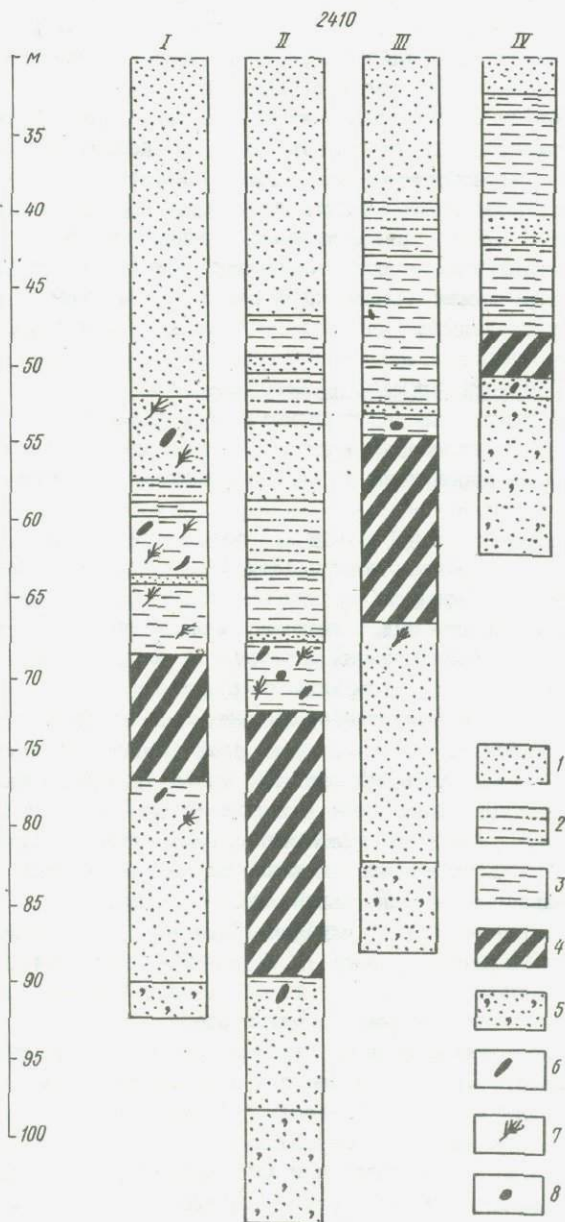


Рис. III-4. Разрез кайнозойских отложений на Бриневском участке (скв. 2410): 1 - песок; 2 - алеврит глинистый; 3 - глина; 4 - уголь бурый; 5 - алеврит глауконитово-кварцевый песчаный; 6 - углистая; 7 - растительные остатки; 8 - место ваятия проб; 1-IV - скважины

венно перекрывающих угольный пласт, где основной тяжелый минерал — пирит. Пирит образует мономинеральные скопления во всех размерных фракциях. Выше в разрезе он доминирует, но с уменьшением размера фракций содержание его снижается. В связи с накоплением в мелких фракциях, особенно в мелкоалевритовой, таких минералов, как ильменит, рутил, циркон, происходит перераспределение пирита. Здесь же наблюдается довольно большое количество гидроокислов железа. К верхней части глинистой толщи содержание пирита уменьшается, а основным аутигенным минералом являются гидроокислы железа. Присутствие минералов-антагонистов — отличительная особенность верхней части разреза; вероятно, это связано с усиленным перемывом и формированием аллювиальных отложений. Глинам Бриневского участка, как и предыдущим, свойственно большое количество аутигенных титанистых минералов.

Обнажение I9I у д. Дорошевичи Петриковского района вскрывает толщу темно-серых, иногда темно-коричневых, черных, сильно гумусированных глин. Они залегают выше торфов и представляют собой отложения пойменной (старичной) фации муравинского (рисс-вюрмского) межледникового позднего антропогена.

По гранулометрическому составу это сильно опесчаненные, алевритистые глины. Содержание пелитовых частиц 42,73%, алевритового материала 35,72%.

Данные рентгенографического изучения показали, что основным глинистым минералом является гидрослюда — главный глинистый минерал антропогенных осадков. В ассоциации участвуют в небольших количествах смешанослойные минералы (монтмориллонит-хлорит) и каолинит.

Отмечается высокое содержание полевых шпатов (средневзвешенное содержание 22,9%), распространение среди слюд биотита. В ассоциации тяжелых минералов велик удельный вес амфиболов (I4, I%), эпидота (II, I%), гранатов (9,9%) при высоком количестве ильменита (24,5%), циркона (I2,0%), рутила (8,7%). Присутствуют или встречаются спорадически характерные для антропогенных отложений пироксены, апатит.

Наряду с разновозрастными глинами Полесья исследовался также серый суглинок из скважины OI7 на глубине I60,4–I60,8 м в районе д. Кисели Минской области (бассейн р. Немана). Эта проба, представленная для изучения В.А. Кузнецовым, взята из толщи озерно-аллювиальных отложений венедского межледникового нижнего антропогена.

Было изучено также несколько образцов пермо-триасовых медистых песчаников из Припятской впадины, любезно представленных нам Л.И. Матрунчиком. Условия залегания и особенности формирования медистых песчаников описаны Л.И. Матрунчиком, Г.Ф. Заржицким, В.Е. Бордоном (I973).

Различные палеогеографические и фациальные условия образования осадочной толщи изученного района, наличие гидроокислов железа и марганца, органического вещества в исследуемых отложениях оказывают влияние на распределение форм микроэлементов Cu, Ni, Cr, Co, Zn, Cd. Данные химических анализов (рН среды, $C_{орг}$, содержание микроэлементов) сведены в табл. I — 4.

Железо и марганец

Железо принадлежит к весьма распространенным элементам земной коры. Содержание его в литосфере оценивается в среднем в 4,65, в глинах и сланцах — в 3,33 весовых процента.

Весьма велика роль железа в гипергенных процессах литогенеза. Из многочисленных минералов железа видное место занимают гипергенные формы, образующиеся в результате окислительно-восстановительных процессов. Наиболее распространены окисленные и гидратные минералы железа: гематит, гетит, гидрогетит, гидрогематит, сидерит, сложные глинистые минералы, в составе которых железо занимает видное место (шамозит, тюрингит и др.). Пирит, магнетит, лимонит и другие — важные индикаторы при геохимических поисках.

Распределение железа в породах Белоруссии приведено в коллективной монографии (1966) и в работах многих авторов (А.В.Матвеев, 1966; В.А.Кузнецов, 1965; В.К.Лукашев, 1970 и др.). Полученные данные позволили по особенностям распределения этого металла выделить на территории БССР несколько провинций. Довольно высокой концентрацией железа отличается север Белоруссии, т.е. область распространения вюрмского ледника. Низкое содержание железа в породах отмечено в Брестской области, что, возможно, связано с широким развитием карбонатных пород. Больше всего месторождений и проявлений болотно-железных руд в Гомельской области и прилегающих к Полесью районах Минской и Могилевской областей. Заметные скопления железа в четвертичной толще обнаружены в устьях торфяных болот, где оно осаждается в виде гидроокислов при кислых значениях pH среды. Основные формы миграции железа в ландшафтах — коллоидная и ионная, а также в виде железоорганических комплексов.

Для характеристики состава осадочных пород существенный интерес представляет определение содержания свободных (т.е. не входящих в кристаллическую решетку алюмосиликатов) окислов и гидроокислов. Эти соединения позволяют проследить направленность процессов выветривания коренных пород, а также связанных с ними процессов миграции элементов и образования новых аутигенных минералов (Н.М.Страхов, Э.С.Залманзон, 1955; П.С.Славин, 1960; И.Т.Цюрупа, 1951; Н.И.Горбунов, 1961; П.С.Воронов, Н.С.Спиро, 1963 и др.).

Чаще всего для установления количественных соотношений упомянутых компонентов применяют солянокислые вытяжки, в которые (по Н.И.Горбунову, 1961) попадают аморфные несиликатные полуторные окислы и частично кристаллические.

Известно, что гидроокислы железа, марганца, имеющие отрицательный заряд, являются адсорбентами многих микроэлементов: Cu, Zn, Ni, Co и др.

По нашим данным, наибольшие концентрации суммарного железа (до 6,6%) отмечены в палеогеновых пестроцветных глинах разреза Страдубка, которые сильно обогащены аутигенными минералами окислов и карбонатов железа. Сульфиды железа встречаются в незначительных количествах. В черных глинах полтавской серии содержание железа понижается до 2,15% при наличии

среди аутигенных минералов бурых окислов железа и незначительного количества разрушенного глауконита.

Значительное содержание железа (от 0,77 до 3,41%) отмечено также в неогеновых глинах участков Брилева и Ельска. Данные минералогического анализа свидетельствуют о наличии большого количества гидроокислов же-

Распределение меди и хрома по

Пункт отбора	Номер образца	Глубина, м	Возраст, генетический тип	Породы	pH	C _{орг}
Дорошевичи Гомельской обл., обн.191	8	2,4-2,5	Q ₁	Глина серая	5,50	0,13
Кисели Минской обл., бассейн Немана, окв.017	4	160,4-160,8	Q _{1vd} 1-a1	Суглинок серый, местами песчанистый	7,95	не определялись
Дворец Гомельской обл., Д-2-72	6	1,6 м от уреза воды	N ₁	Глина черная	6,12	0,71
Брилевоцкий участок, окв. 2410	5	48,6	N ₁ -P ₆₃ , pt	Глина зелено-серая	7,52	0,39
	16	72,5	"	Глина с гипсцитом	5,80	3,82
Ельский лист, окв. 2	5	13,0	"	Глина серая с зеленым оттенком	8,57	0,12
	8	21,5	"	Глина серая	8,40	1,05
	11	35,0	"	Глина серая с органикой	8,04	0,76
	17	49,3	"	Глина темно-серая	8,30	0,70
Страдубка С-1-72	1	1,3	N ₁ -P ₆₃ , 1	Глина пестро-цветная	8,00	0,03
	14	9,0	N ₁ -P ₆₃ , ш	Глина темно-серая	7,50	0,34
Центральное Полесье	П-1	260,0-260,5	P-T	Халькопирит	7,95	не определялись
	Скв. 295	428	337,8-341,3	P-T	Медистый песчаник	9,18
	436	356,0-359,0	"	"	8,96	"
	448	374,0-375,7	"	"	9,12	"

леза, пирита, сидерита в этих глинах.

При изучении форм нахождения железа выявлено, что основная доля его входит в структуру силикатов (до 90%), а также представлена в виде гидроокислов (до 10%) (табл. I).

Марганец

В геохимическом отношении марганец причисляется к семейству железа вследствие сходства строения атома и химических свойств. Наибольшее значение имеют ионы трех степеней валентности: Mn²⁺, Mn³⁺, Mn⁴⁺.

Поведение двухвалентного марганца в природных процессах сходно с фракциям из пород юга Белоруссии, n · 10⁻³%

Таблица 2

СН ₃ СООН	Cu				Валовое содержание	СН ₃ СООН	Cr			
	30%-ная H ₂ O ₂	3%-ная HCl	В нерастворимом остатке	Валовое содержание			30%-ная H ₂ O ₂	3%-ная HCl	В нерастворимом остатке	Валовое содержание
0,04 7,14	0,09 16,07	0,43 76,78	Следы	0,56	0,04 5,55	0,47 65,30	0,21 29,20	Следы	0,72	
0,04 7,14	0,12 21,43	0,40 71,43	"	0,56	Следы	Следы	0,16 4,26	3,60 95,70	3,76	
Следы	Следы	0,23 10,32	2,00 89,68	2,23	"	0,60 7,70	0,09 1,15	7,10 91,20	7,79	
0,04 1,10	0,40 10,10	1,60 43,91	1,60 43,92	3,64	"	0,17 1,84	0,08 0,86	9,00 97,20	9,25	
0,02 1,16	0,60 34,88	0,60 34,88	0,50 29,06	1,72	0,06 0,92	1,50 27,60	0,08 1,47	3,80 69,90	5,44	
0,50	0,63	2,70	2,70 70,49	3,83	Следы	0,13 1,09	0,04 0,33	11,80 98,58	11,97	
0,07 1,86	0,20 5,30	0,40 10,61	3,10 82,23	3,77	0,01 0,09	0,08 0,72	0,08 0,72	10,90 98,46	11,07	
0,05 0,69	0,22 3,05	0,75 10,39	6,20 85,87	7,22	0,03 0,20	0,15 1,00	0,04 0,27	14,80 98,53	15,02	
0,05 1,09	0,09 1,97	0,33 7,22	3,10 67,83	4,57	0,03 0,27	0,24 2,14	0,06 0,53	10,90 97,06	11,23	
0,05 100,0	Следы	Следы	Следы	0,05	0,10 0,97	0,25 2,42	Следы	10,00 96,62	10,35	
Следы	"	0,46 26,13	1,30 73,86	1,76	Следы	0,40 12,99	0,18 5,84	2,50 81,17	3,08	
0,50 0,76	13,90 21,19	6,80 10,36	34,40 52,43	65,60	"	0,21 2,24	0,15 1,60	9,00 96,15	9,36	
0,44 8,75	4,30 85,49	0,29 5,76	Следы	5,03	0,03 15,79	0,10 52,63	0,06 31,57	Следы	0,19	
0,60 27,65	0,30 13,82	0,71 32,72	0,56 25,81	2,17	0,03 1,24	0,12 4,96	0,07 2,89	2,20 90,91	2,42	
0,15 7,14	0,35 16,67	1,10 52,38	0,50 23,81	2,10	0,04 1,40	0,18 6,29	0,24 8,39	2,40 83,92	2,86	

поведением Mg²⁺, Fe²⁺, Ni²⁺ и др. Марганец вместе с ионами этих элементов легко переносится в ионных растворах и выпадает в щелочных средах в виде гидратов основных и средних солей.

При доступе кислорода низшие окислы марганца окисляются и образуют

водные или безводные соединения четырехвалентного марганца, играющие большую роль в процессе гипергенеза.

В соответствии с многообразием своих геохимических черт марганец распространен в земной коре в самых различных формах. Огромное его количество находится в виде молекул и их соединений в горных породах, минералах, природных водах, входит в состав всех растений и животных организмов.

Весовой кларк марганца для земной коры равен 0,09%. В осадочных породах среднее содержание марганца (по данным А.П.Виноградова, 1962) достигает $6,1 \cdot 10^{-2}\%$. Во всех типах осадочных пород Русской платформы среднее содержание марганца (по данным А.Б.Ронова, 1959) составляет $5,3 \cdot 10^{-2}\%$.

Под влиянием кислорода, растворенной углекислоты и деятельности микроорганизмов марганец на земной поверхности претерпевает ряд сложных перемещений. Перенос марганца водами осуществляется в форме ионных растворов бикарбонатов, сульфатов, в виде марганецорганических соединений и коллоидных растворов окисных соединений.

Среди элементов семейства железа марганец имеет наибольший ионный радиус (для Mn^{3+} он равен 0,70 Å), обуславливающий низкий ионный потенциал, в результате чего марганец чувствителен к выщелачиванию даже слабыми кислотами. Значительная часть этого элемента находится в глинах в адсорбированном состоянии (Е.С.Кабанова, 1968; Е.П.Акульшина, 1965).

Большое значение для марганца имеет высокий окислительный потенциал, позволяющий ему при благоприятных условиях очищаться от железа и выпадать в соединениях свободных или почти свободных от железа. Выпадение окислов марганца проходит через длительную устойчивую коллоидную фазу, причем гели окислов марганца заряжены отрицательно и обладают резко выраженными адсорбционными свойствами (Ф.Я.Аносов, И.И.Гинзбург, 1938). Имеющиеся в литературе анализы марганцевых конкреций и руд дают указание на присутствие в них около 42 элементов: Ni, Co, Cu, Fe, Zn, Pb, Cr, Ti, Mo и др.

На территории Белорусского Полесья марганец изучался в торфах, почвах, моренах, в поверхностных и грунтовых водах. По В.А.Ковалеву (1968), в низинных торфяниках содержание его равно $32,5 \cdot 10^{-3}\%$. В почвах юго-востока Полесья, по данным Н.Н.Петуховой (1962), процент марганца колеблется от $2,0 \cdot 10^{-2}$ до $6,0 \cdot 10^{-4}$. В моренах Полесья количество марганца достигает $21,0 \cdot 10^{-3}\%$. Концентрация его в поверхностных водах бассейна Припяти составляет по левым притокам $1,9 \cdot 10^{-7}$ – $1,0 \cdot 10^{-5}\%$, по правым — $1,6 \cdot 10^{-6}$ – $2,4 \cdot 10^{-5}\%$. Содержание Mn в грунтовых водах $1,4 \cdot 10^{-7}$ – $7,0 \cdot 10^{-6}\%$.

Большая часть марганца в четвертичных отложениях представлена в виде гипергенных и вторичных минералов.

Наши исследования показали, что содержание марганца в глинистых отложениях Полесья ниже кларка по Виноградову для осадочных пород. Исключение составляют медистые песчаники, где оно в отдельных образцах на уровне кларка.

Распределение форм марганца в кайнозойских отложениях Полесья следующее. Во всех изученных фракциях для глин разрезов Дорошевичи и Дворец отмечено низкое содержание его; преимущественно Mn связан с нерастворимым в кислотах остатком (изоморфно в структуре силикатов до 90%) (табл. I).

Неогеновые глины Бриневского участка (скв. 2410, обр. 5, I6) выделяются также незначительным содержанием марганца (от 4,56 до $6,00 \cdot 10^{-3}\%$). Но в распределении его форм значительную роль играет органическое вещество, обменные ионы. В среднем на обменную форму приходится до 25%. В глине с гиббситом (скв. 2410-I6, где содержание органического углерода до 3,82%) 44% от общего содержания марганца находится в "органической" фракции. В значительных количествах в обменной форме (до $3,8 \cdot 10^{-3}\%$) марганец встречается в неогеновых глинах Ельска (в плейстоценовых — Дорошевичи — $0,04 \cdot 10^{-3}\%$). В некоторых образцах неогеновых глин (скв. 2-8, Ельск) содержание марганца во фракции окислов достигает 69,41% от валового.

В районе к северу от Ельска выделена комплексная аномалия по ванадию, марганцу и меди (В.К. Лукашев, В.А. Кузнецов, Л.И. Матрунич, 1974).

Изучение континентальных и морских глин полтавской серии в районе д. Страдубка показало, что в пестроцветных глинах с низким содержанием органического углерода (0,03%) марганец представлен в виде обменных ионов (до 50%) и связан с гидроокислами (до 50%). В морской глине отмечено постепенное повышение количества марганца от фракции обменных ионов (10,4%) к фракции гидроокислов железа (64,5%).

В медистых песчаниках марганец распределяется по всем фракциям, преобладая иногда во фракции, характеризующей обменные формы (34-50%, скв. 295-428, 436), или во фракции окислов железа (скв. 295-448 — до 77%).

Хром

Хром вместе с железом, титаном, никелем, ванадием и марганцем составляет одно геохимическое семейство. Хром в природных условиях встречается в трех- и шестивалентном состояниях. Соединения трехвалентного хрома более устойчивы и более широко распространены. Соединения же шестивалентного хрома образуются только в резко окислительной обстановке и при высоких значениях рН.

Среднее содержание хрома в земной коре, по данным Кларка и Вашингтона (1924), составляет 0,033%, по данным А.Е. Ферсмана (1933-1939), — 0,03, по А.П. Виноградову (1950), — 0,02%. Краускопф (1959) максимальную концентрацию хрома отметил в окисленных железных рудах. Часть хрома может либо изоморфно замещать железо и алюминий, либо находиться в виде гидроксидов.

Хром преимущественно концентрируется в ультраосновных породах. В изверженных породах он находится в виде окислов в рассеянном состоянии, замещая в силикатных минералах ионы Al^{3+} и Fe^{3+} . При выветривании изверженных пород хром попадает в осадочные породы как в составе минеральных частиц, так и в виде растворов (при высоком окислительном потен-

циале переходит из Cr^{3+} в Cr^{6+}). Шестивалентный хром образует легкоподвижные растворимые соли — хромиты.

И.И.Гинзбург (1957), изучавший миграцию элементов в коре выветривания Урала, указывает на довольно интенсивное вымывание хрома обычно в кислой среде. Хром в шестивалентной форме легко мигрирует, но при понижении окислительного потенциала осаждается преимущественно в зоне смешения пресных и морских вод с алеврито-глинистыми породами. Наличие органического вещества в этой зоне также способствует накоплению хрома.

Большая часть хромовых минералов образуется преимущественно в зоне гипергенеза или осадкообразования. К ним относятся хромовый карбонат, все хроматы, водный хромовый сульфат и водные хромовые силикаты типа монтмориллонита и галлуазита. Имеются подсчеты, согласно которым свыше 99% общего количества хрома, содержащегося в земной коре, входит в состав кислородных соединений. Это дало основание В.М.Гольдшмидту (1934) отнести хром к литофильным элементам, хотя следует отметить, что при наличии серы в восстановительной среде этот элемент проявляет халькофильные свойства. Хром в большей степени склонен к накоплению в глинах нежели в песчаных породах.

С.М.Катченков (1959) объясняет повышенное содержание хрома в глинах тем, что основная масса его мигрирует в речных водах в виде взвеси и осаждается совместно с тонким глинистым материалом в наиболее глубоководных участках водоемов. Кремнистые породы, известняки, доломиты, гипсы и соли содержат небольшие количества хрома. Не накапливается он также и в нефтях. А.Е.Ферсман (1934) отнес хром к группе малоактивных мигрантов. При разрушении и выветривании коренных пород этот металл малоподвижен.

В поверхностных условиях хром, как и железо, в основном мигрирует в виде взвесей, но иногда способен образовывать истинные растворы. А.П.Виноградов также считает хроматы наиболее подвижной формой нахождения хрома в природе.

На территории Белоруссии содержание хрома в покровных отложениях и почвах изменяется от 0 до $3 \cdot 10^{-2}\%$ (моренные, флювиогляциальные и аллювиальные отложения), в озерно-болотных — от 0 до $1,0 \cdot 10^{-2}\%$, в перегнойно-глеевых почвах оно составляет $8,0 \cdot 10^{-4}\%$.

В четвертичных отложениях хром находится в виде сорбированных катионов в глинистой фракции, входит в состав органо-глинисто-железистых агрегатов, а также кристаллических решеток некоторых магматических минералов (В.К.Лукашев, 1970).

Изучение разновозрастных глинистых отложений юга Белоруссии показало, что содержание хрома в них значительно ниже кларка по Виноградову для земной коры. Самое высокое значение (0,014%) отмечено в неогеновых серых глинах Ельска, самое низкое — в антропогеновых глинах у д.Дорошевичи (0,0007%) (табл. 2).

Для изученных отложений характерно преимущественно изоморфное вхождение хрома в кристаллическую решетку минералов — до 85%; в состав

органоминеральных комплексов входит в среднем 10% Cr. Лишь незначительная его часть связана с гидроксидами железа и представлена в форме обменных ионов.

С увеличением содержания органического вещества концентрация хрома в "органической фракции" повышается до 28% (скв. 2410-16, Бринев) (табл. 2).

В континентальных глинах полтавской серии в районе д. Страдубка выявлено возрастание содержания хрома по сравнению с морскими в 2,5 раза. Существенную роль в сорбировании хрома в пестроцветных глинах играет более высокий процент в них тонкой фракции ($< 0,001$ мм) и более высокое содержание гидроксилов железа. Медистые песчаники сравнительно обеднены хромом ($0,19-2,86 \cdot 10^{-3}\%$), несколько повышается его количество в образце П-1 (халькопирит) — до $9,36 \cdot 10^{-3}\%$. Основная доля хрома в этих отложениях находится в нерастворимом остатке — до 90%, лишь в образце 428 52,63% его входит в "органическую фракцию", 15,79% связано с обменными формами, 31,57% — с гидроксидами железа.

Медь

В природных соединениях медь бывает одно- и двухвалентной. Подавляющая часть медных минералов, известных в природе, относится к соединениям двухвалентной меди. Ионы Cu^{2+} характеризуются высокой миграционной способностью. Плохая растворимость в воде солей одновалентной меди обуславливает слабую миграционную способность ее ионов.

Среднее содержание меди в земной коре (весовой кларк) 0,01%. В различных типах горных пород оно неодинаково. Так, по данным А.П. Виноградова (1956), наибольшим содержанием меди отличаются основные магматические ($1,4 \cdot 10^{-2}\%$), ультраосновные ($8 \cdot 10^{-3}\%$) и осадочные породы — глины и сланцы ($5,7 \cdot 10^{-3}\%$).

Содержание меди в осадочных породах подвержено значительным колебаниям в зависимости от их состава и геологического возраста. Согласно А.П. Виноградову и А.Б. Ронову (1956), процентное содержание меди в глинах Русской платформы падает от верхнего протерозоя до третичного времени, довольно резко повышаясь в кембрии (около $6 \cdot 10^{-3}\%$). В мезозое и кайнозое содержание меди постепенно убывает, достигая минимума ($2 \cdot 10^{-3}\%$) в конце третичного и начале четвертичного времени.

Перенос меди в бассейны осуществляется в различных формах. Н.М. Страхов (1960) отмечает, что медь переносится в составе взвесей и частично в виде растворов.

Известно, что медь легко захватывается из природных поверхностных вод тонкодисперсными глинистыми осадками, гелями многих минеральных веществ, имеющих отрицательный заряд, — гидроксидами железа, марганца, кремнезема, а также глинами.

В миграции меди большое значение имеют растворимые органические соединения. Медь дает растворимые комплексы с аминокислотами, щавелевой, лимонной кислотами (Beckwith, 1955). М.А. Глаголева (1961) также отмечает значительное участие в миграции растворенной меди органических

комплексов — различных гумусовых веществ, органических кислот.

В.В.Щербина (1956) и А.И.Перельман (1959) подчеркивают, что в переносе химических элементов в зоне гипергенеза важную роль играют соединения, представленные как органическими (почвенными кислотами), так и неорганическими (карбонатными, фосфатными и т.д.) комплексами.

Экспериментальные исследования по сорбции меди различными минеральными и органическими сорбентами, проведенные М.Ф.Каширцевой (1959), показали, что в сочетании с другими путями фиксации сорбция может привести к концентрации значительных количеств меди, как это имеет место в медистых песчаниках.

Белорусское Полесье — область наиболее высокой заторфованности, характеризующаяся более высокими по сравнению с другими районами республики содержанием меди при среднем уровне остальных микроэлементов (В.А.Ковалев, 1960).

Содержание меди в покровных отложениях Белорусского Полесья изменяется в аллювиальных, флювиогляциальных и озерно-болотных отложениях в пределах $0-3,0 \cdot 10^{-2}\%$; в моренных — $0-1,0 \cdot 10^{-2}$, в почвах — $1,2 \cdot 10^{-3}\%$. В поверхностных водах бассейна Припяти содержание меди варьирует по левым притокам от $1,3 \cdot 10^{-7}$ до $2,6 \cdot 10^{-6}\%$, по правым — от $2,4 \cdot 10^{-7}$ до $4,4 \cdot 10^{-6}\%$. В грунтовых водах процент меди колеблется от $2,7 \cdot 10^{-7}$ до $6,0 \cdot 10^{-6}$.

В настоящее время в осадочной толще БССР выявлено довольно много аномалий меди. По характеру отложения, в которых они обнаружены, самые разнообразные: начиная с пермо-триасовых медистых песчаников, кончая слабовыраженными аномалиями в четвертичных ледниковых отложениях, заполняющих древние ложбины и залегающих в ряде случаев на габброидах с ильменит-магнетитовой и сульфидной минерализацией.

Изученные нами антропогенные отложения (дд. Дорошевичи, Кисели) характеризуются невысоким содержанием меди ($0,56 \cdot 10^{-3}\%$). Наши исследования форм меди показали, что количество ее возрастает от $0,04 \cdot 10^{-3}\%$ в "холодном экстрагенте" (обменные ионы), что составляет 7% от валового содержания, до $0,43 \cdot 10^{-3}\%$ во фракции окислов железа, т.е. 74% от общего количества. В "органическую фракцию" переходит от 16 до 20% меди.

Преобладающий удельный вес фракции окислов, а также значительная доля "органической" и легкосорбируемой фракций меди в общем балансе в образце из венедских аллювиальных отложений долины Немана подтверждают высказанное ранее В.К.Лукашевым предположение, что в образовании аномалий здесь большую роль играют вторичные ореолы солевого рассеяния. При этом не исключается также влияние процессов механического перераспределения материала коренного фундамента и продуктов кор выветривания на нем.

Известно, что в гидрогеохимическом отношении центральная часть Белорусского массива является региональной областью питания долины Немана и его притоков (О.Н.Шпаков, 1972). Сравнительно небольшой путь (5-10 км) и низкие скорости фильтрации способствуют накоплению в подзем-

ных водах элементов, присутствующих в породах (в ряде случаев представленных ультраосновными разностями).

В неогеновых глинах разреза Дворец содержание меди составляет $2,23 \cdot 10^{-3}\%$, что ниже кларка в 2 раза. Для этих глин характерна довольно низкая концентрация меди в "холодном экстрагенте" и "органической фракции". Основная часть меди присутствует в прочносвязанной форме, по всей вероятности, изоморфно в структуре силикатов (до 89% в нерастворимом остатке). Только около 10% меди находится во фракции окислов железа.

Следует отметить повышение концентрации меди до $4,12 \cdot 10^{-3}\%$ в неогеновых глинах участков Бринева и Ельска, что связано с увеличением в них содержания органического вещества. В серой глине на глубине 35,0 м (скв. 2-II) концентрация меди достигает $7,22 \cdot 10^{-3}\%$, что превышает ее среднее содержание по А.П.Виноградову в 1,3 раза (табл. 2).

В распределении форм меди отмечается следующее: низкое содержание обменных ионов, преимущественная концентрация ее в структуре терригенных минералов (от 29 до 86%) и во фракции окислов (от 7,22 до 44%). Значительное количество ее (от 2 до 35%) обнаружено также в "органической фракции".

Палеогеновые глины разреза Страдубка характеризуются сравнительно низким содержанием меди — от $0,05 \cdot 10^{-3}\%$ в континентальной до $1,76 \cdot 10^{-3}\%$ в морской черной глине. С увеличением процента органического вещества от 0,03 в пестроцветной континентальной глине и до 0,34 в черной возрастает и количество меди. Но в "органической фракции" меди меньше, чем во фракции гидроокислов. Следовательно, накопление меди с органическим веществом не столько зависит от его количественного содержания, сколько от его состава. Показано (К.И.Лукашев, В.К.Лукашев, И.А.Добровольская, 1975), что особенно активно медь адсорбируется органическим веществом бурых углей.

Наибольшее количество меди во всех изученных фракциях обнаружено нами в пермо-триасовых медистых песчаниках Припятской впадины. Изучением вопросов меденосности Припятской впадины в течение нескольких лет занимались белорусские исследователи (В.Е.Бордон, Л.И.Матрунчик, 1972; Г.Ф.Заржидский, В.Е.Бордон, 1970). Этими авторами отмечено, что фоновое содержание меди для пермских песчаников равно 0,0008, для триасовых — 0,0014%. Аномальные концентрации меди в пермо-триасовых отложениях достигают 0,01–0,07%.

Нами установлено наибольшее содержание меди (до 0,06%) в образце халькопирита — основного носителя сульфидной меди. Низкая миграционная способность ее в восстановительной среде является характерной особенностью накопления в этих условиях.

Таким образом, разные по природе отложения содержат медь в различных формах, что необходимо учитывать при геохимических поисках и интерпретации аномалий (В.К.Лукашев, Т.Н.Симуткина, Таллин, 1975) наряду с анализом их геологического положения, палеогеографической обстановки и ас-

социации элементов.

Цинк и кадмий

Среднее содержание цинка в земной коре $5 \cdot 10^{-3}\%$. Большие количества его ($1,3 \cdot 10^{-2}\%$) характерны для основных пород. Кларк цинка для осадочных пород $8 \cdot 10^{-3}\%$.

В горных породах цинк встречается в виде многочисленных собственных минералов (свыше 60 видов), а также в виде примесей в слюдах, амфиболах и др.

По геохимическим свойствам цинк халькофильный и литофильный элемент. Наибольшие его концентрации установлены в ферромагнезиальных и марганцевых минералах, где он находится в ассоциации с двухвалентным железом, магнием, марганцем и другими элементами, близкими по размерам ионных радиусов.

Цинк легко адсорбируется глинами и коллоидами органического вещества. Активное поглощение его почвами приводит к своеобразному обогащению почвенного покрова этим элементом в районах цинковых месторождений.

Главные минеральные соединения цинка представлены сульфидами, сульфатами, силикатами, фосфатами, карбонатами, арсенатами и ванадатами, оксидами и манганитами. Из них широко распространены сфалерит, смитсонит, каламин, цинкит и др. В гипергенных условиях цинк ведет себя по-разному. Карбонатная среда способствует концентрации цинка, сульфатная — его рассеянию. Карбонаты нейтрализуют кислоты и препятствуют растворению минералов. При окислении сульфидов цинк очень легко и быстро переходит в форму подвижных растворимых солей в соединении с анионами Cl^{-} , $[\text{NO}_3]^{-}$, $[\text{SO}_4]^{2-}$ и др. Эти растворимые соли практически осаждаются в природных условиях анионами $[\text{CO}_3]^{2-}$ и $[\text{SiO}_4]^{2-}$, образуя галмей (смтсонит, каламин и их смеси). По А.Е. Ферману (1959), цинк в условиях окисления легко рассеивается.

Наиболее распространены в коре выветривания карбонаты цинка — преимущественно смтсонит (ZnCO_3) и силикаты — каламин ($\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{SiO}_3$). Широко развиты цинксодержащие глины и каолин, обычно рассматриваемые как механические смеси каламина или смтсонита с каолином и другими глинистыми минералами.

При геохимических исследованиях важно учитывать многие специфические особенности цинка. Он участвует в образовании полиметаллических руд и находится в ассоциации и парагенезисе с такими элементами, как медь, свинец, никель, кобальт и др. Особый контактный тип цинковые руд образуют с марганцем.

Кадмий является одним из очень рассеянных элементов. Среднее содержание его в земной коре составляет $0,05 \cdot 10^{-3}$, в осадочных породах — $0,3 \cdot 10^{-3}\%$. Геохимическое поведение кадмия в земной коре определяется прежде всего его малым кларковым содержанием. Количество кадмия в магмах и летучих веществах недостаточно для образования самостоятельных минералов. Он захватывается в решетку сфалерита, при этом образуются богатые кадмием разновидности.

Установлено, что в плотных мелкокристаллических цинковых обманках кадмия больше, чем в крупнокристаллических. По размеру ионного радиуса кадмий близок к марганцу, калию и натрию. Это объясняет возможную ассоциацию его с этими элементами в ряде минералов группы плагиоклазов, марганцевых силикатов и др. (В.М.Гольдшмидт, 1954).

Генетически он тесно связан с сульфидами цинка, в меньшей мере, с сульфидами меди и железа. В отложениях поверхностных водотоков Cd может быть индикатором цинковых месторождений (В.В.Поликарпочкин и др., 1958).

В зоне гипергенеза поведение кадмия сходно с поведением цинка. Наибольшей подвижностью и способностью образовывать контрастные ореолы кадмий обладает в сильноокислых ($pH < 3$) сульфатных водах интенсивно окисляющихся медноколчеданных месторождений. В слабоокислых и щелочных водах слабоокисляющихся сульфидных месторождений Cd в аномальных количествах встречается только в околорудной зоне.

На участках распространения карбонатных пород наблюдается образование труднорастворимых карбонатов кадмия. Снижение концентрации этого элемента в данных условиях наступает также в результате его изоморфного вхождения в карбонаты цинка (М.А.Читаева, 1971).

Кадмий почти не сорбируется в сильноокислых средах. По мере повышения pH происходит сорбция катионов кадмия гидроокислами железа и эволюция форм в сторону увеличения менее растворимых карбонатных соединений кадмия (Г.А.Голева, 1972). Он является распространенным спутником лимонитов в природных образованиях зоны окисления.

Изученные антропогенные отложения (д.Дорошевичи) характеризуются довольно низкой концентрацией цинка ($1,90 \cdot 10^{-3}\%$) — в 4 раза ниже кларка для осадочных пород. Содержание кадмия в этих отложениях составляет $0,85 \cdot 10^{-3}\%$. Распределение форм цинка и кадмия здесь следующее: цинк преимущественно входит в кристаллическую решетку силикатов (до 48%) и связан с гидроокислами железа (до 50%), а кадмий представлен обменными ионами (46,7%) и связан с "органической фракцией" (49,5%) (табл. 3).

В неогеновых серых и черных глинах содержание цинка возрастает, достигая кларка (д.Дворец), иногда превышая его почти в 3 раза (скв.2-8, Ельск). Среднее содержание кадмия в неогеновых глинах ($0,7 \cdot 10^{-3}\%$), близко к антропогенным. Повышенным содержанием его среди неогеновых отложений отмечается лишь глина с гиббситом (скв. 2410-16, Бринева) — $1,6 \cdot 10^{-3}\%$.

Характерным в распределении форм цинка и кадмия в неогеновых глинах участков Бринева и Ельска является тот факт, что наибольшая часть цинка высвобождается при разрушении кристаллической решетки силикатов (от 31 до 90%), значительное количество его (от 4 до 17%) связано с гидроокислами и "органической фракцией" (от 1,5 до 48%). Кадмий же преимущественно накапливается с органическим веществом и сульфидами — до 90% в "органической фракции" (табл. 3). Цинк в этих глинах в основном концентрируется во фракции гидроокислов (29,5%) и входит в кристалли-

ческую решетку силикатов (до 40%), а кадмий представлен обменными формами (от 50 до 100%), а в морской глине (С-I-I4) также присутствует в "органической фракции" (до 43,2%).

Распределение форм Zn и Cd в

Место отбора	Номер образца	Глубина, м	Возраст, генетический тип	Порода
Дорошевичи Гомельской обл., обн. I91	8	2,4-2,5	Q, 1	Глина серая
Кисели Минской обл., Бассейн Немана, скв. OI7	4	I60,4-I60,8	Q, va 1 - cl	Суглинок серый, местами песчанистый
Дворец Гомельской обл., Д-2-72	6	I,6 м от уреза воды	N, 1	Глина черная
Бриневский участок, скв. 2410	5	48,6	N ₁ -P ₂₃ , Pt	Глина зелено-серая
	I6	72,5		Глина с гипсцитом
Ельск, скв. 2	5	I3,0	"	Глина серая с зеленым оттенком
	8	2I,5		Глина серая
	II	35,0		Глина серая с органикой
	I7	49,3		Глина темно-серая
Страдубка, С-I-72	I	I,3	N ₁ -P ₂₃ , 1	Глина пестро-цветная
С-I-72	I4	9,0	N ₁ -P ₂₃ , m	Глина темно-серая
Центральное Полесье	П-I	260,0-260,5	P-T	Халькопирит
Скв. 295	428	337,8-341,3	"	Медистый песчаник
	436	356,0-359,0		"
	448	374,0-375,7		"

Сравнительное обогащение цинком свойственно пермо-триасовым медистым песчаникам. В них он встречается во всех изученных фракциях-экстрактах, преобладая в основном в обменной форме (до 39%). Наибольшая концентрация цинка отмечена в халькопирите — до $39,5 \cdot 10^{-3}\%$. В этом образ-

це по сравнению с другими изученными отложениями содержание марганца также повышается до 0,08%. Содержание кадмия в медистых песчаниках невысокое. Основная доля его (до 72%) входит в "органическую фракцию"

Таблица 3

породах юга Белоруссии, $n \cdot 10^{-3}\%$

I ч. CH ₃ COOH	Zn				Cd				
	30%-ная H ₂ O ₂	3%-ная HCl	В нерастворимом остатке	Валовое содержание Zn	I ч. CH ₃ COOH	30%-ная H ₂ O ₂	3%-ная HCl	В нерастворимом остатке	Валовое содержание Cd
Следы	0,04 2,12	0,95 50,26	0,90 47,62	1,89	0,49 46,67	0,52 49,52	0,04 3,81	Следы	1,05
"	0,32 14,68	0,84 38,53	1,02 47,90	2,18	0,32 47,06	0,32 47,06	0,04 5,88	"	0,68
0,50 6,17	Следы	1,70 20,99	5,90 72,84	8,10	0,32 43,24	0,37 50,00	0,05 6,76	"	0,74
2,20 17,46	3,40 29,98	1,70 13,49	5,30 42,06	12,60	0,04 4,88	0,70 85,36	0,08 9,76	"	0,82
0,14 2,72	2,50 48,64	0,90 17,51	1,60 31,13	5,14	0,04 2,50	1,50 93,75	0,06 3,75	"	1,60
2,50 13,14	0,70 3,68	1,13 5,94	14,90 78,30	19,03	0,04 6,06	0,60 90,91	0,02 3,03	"	0,66
1,32 6,01	1,77 7,83	0,88 3,89	18,60 82,26	22,61	0,04 10,26	0,30 76,92	0,05 12,82	"	0,39
0,76 3,82	0,27 1,38	0,92 4,70	17,60 90,26	19,55	0,07 12,96	0,46 85,18	0,01 1,85	"	0,54
0,70 6,27	0,75 6,71	0,72 6,44	9,00 80,57	11,17	0,07 14,89	0,36 76,59	0,04 8,51	"	0,47
0,15 17,65	Следы	0,30 35,29	0,40 47,06	0,85	0,20 100,0	Следы	Следы	"	0,20
Следы	"	0,96 100,00	Следы	0,96	0,37 50,00	0,32 43,24	0,05 6,76	"	0,74
2,30 5,82	2,80 7,09	2,00 5,06	32,40 82,02	39,50	0,06 6,67	0,80 88,89	0,04 4,44	"	0,90
3,10 39,24	1,90 24,06	1,10 13,42	1,30 16,45	7,90	0,10 19,23	0,40 76,92	0,02 3,85	"	0,52
3,50 61,08	1,00 17,45	0,13 2,27	1,10 19,20	5,73	0,09 21,95	0,30 73,17	0,02 4,88	"	0,41
1,50 23,51	0,90 14,11	1,58 24,76	2,40 37,62	6,38	0,10 15,38	0,45 69,23	0,10 15,38	"	0,65

(связана с сульфидами).

Таким образом, по нашим данным, цинк в антропогенных отложениях преимущественно присутствует в нерастворимом остатке (в структуре си-

ликатов) и фракции гидроокислов. В неогеновых глинах до 60% цинка входит в структуру силикатов, в отдельных образцах (Дворец, Стралубка) концентрируется во фракции окислов (20-35%) и в "органической фракции" (Бринев) до 30-48%. Основная часть кадмия почти во всех изученных пробах связана с "органической фракцией".

Никель и кобальт

Кларк никеля в земной коре составляет $8 \cdot 10^{-3}$, в осадочных породах — $9,5 \cdot 10^{-3}$ весовых процентов. Как известно, никель способен к совместному с железом изоморфному замещению магния, преимущественно в силикатах. Связь никеля с серой выше, чем для железа. Для никеля характерно накопление его в поверхностной зоне в виде своеобразных гидросиликатов, обычно коллоидного типа и нередко связанных с высоким содержанием магния.

Никель в целом принадлежит к слабоподвижным элементам в нейтральной окислительной среде и к инертным в редвосстановительной. В кислых и слабокислых растворах он может мигрировать в двухвалентной форме, подобно двухвалентному железу. В осадочные породы водоемов никель мигрирует механическим путем вместе с глинистыми и другими осадками.

В гипергенных минеральных комплексах (по Краускопфу, 1955) никель тесно связан с магнием, железом, кобальтом, которые часто изоморфно замещают его. В виде примеси никель присутствует в глинах, каолинах, халцедонах. Установлено высокое содержание его в органических осадках, особенно в нефтях, а также в некоторых окисных рудах железа и латеритах, где он находится вместе с хромом и кобальтом.

Кларк кобальта в земной коре равен $5 \cdot 10^{-3}$, в осадочных породах (глинах и сланцах) — $2,3 \cdot 10^{-3}$ весовых процентов (по А.П. Виноградову, 1962). Кобальт образует легкорастворимые хлориды, сульфаты, бикарбонаты. Из растворов он часто выпадает вместе с марганцем. В кислых условиях среды соединения кобальта подвижны и легко выносятся из продуктов выветривания. В щелочных условиях этот элемент малоподвижен и накапливается в почвах и осадках. Установлено, что кобальт концентрируется в повышенных количествах в органических осадках всех типов, особенно в битумах.

Возможные формы участия кобальта в гипергенно-осадочных продуктах следующие: 1) адсорбция ионов в гидроокисных осадках; 2) механическая примесь в процессе осаждения илистых и глинистых материалов; 3) химические соединения, устойчивые в кислой или щелочной среде; 4) в составе органического вещества (органических кислот, металлоорганических комплексов и других компонентов органического вещества).

В осадочные породы Ni и Co попадают при выветривании изверженных пород как в виде примеси с минералами, так и в виде растворов. Из-за малой подвижности в растворах они могут накапливаться в коре выветривания (С.М. Катченков, 1959). В осадочных породах никель и кобальт концентрируются главным образом с пелитовым материалом.

Установлено, что никель в четвертичных отложениях Белоруссии содержится почти исключительно в тонких фракциях ($< 0,01$ мм), где он сорби-

руется глинистыми минералами и сопутствует гидроокислам железа, алюминия, кремния. В качестве изоморфной примеси может входить в марганецсодержащие силикаты (роговая обманка, биотит, пироксен) (В.К. Лукашев, 1970).

Содержание никеля в поверхностных водах бассейна Припяти колеблется по левым притокам в пределах $7,0 \cdot 10^{-8}$ – $1,0 \cdot 10^{-6}$, по правым — от $8,0 \cdot 10^{-8}$ до $1,1 \cdot 10^{-6}$ %. В растениях процент его составляет $1,0 \cdot 10^{-3}$ – $1,0 \cdot 10^{-2}$. Озерные осадки древнего антропогена имеют $1,2 \cdot 10^{-3}$ % Ni, озерно-болотные (голоцен) — $5 \cdot 10^{-4}$ %. Концентрация никеля в озерных глинах Полесья, по В.К. Лукашеву (1970), варьирует от $6,0 \cdot 10^{-3}$ (нижняя часть полтавской серии) до $2,2 \cdot 10^{-3}$ % (верхняя часть, плиоцен).

Покровные породы Белорусского Полесья характеризуются очень низким содержанием кобальта. В почвах концентрация его колеблется от следовых количеств до $1,0 \cdot 10^{-2}$ %, в озерно-болотных отложениях — от 0 до $3,0 \cdot 10^{-2}$ %. В поверхностных водах бассейна Припяти содержание кобальта колеблется по левым притокам в пределах $5 \cdot 10^{-8}$ – $7 \cdot 10^{-7}$ %, по правым — от $7 \cdot 10^{-8}$ до $9,2 \cdot 10^{-7}$ %. Концентрация элемента в грунтовых водах $7 \cdot 10^{-8}$ – $4 \cdot 10^{-7}$ %.

Нашими исследованиями установлено, что в антропогеновой озерной глине (д. Доршевичи) никель находится преимущественно в виде изоморфных примесей в силикатах (до 50% от валового содержания) и в обменных ионах (до 20%). До 40% кобальта представлено в форме обменных ионов, а около 30% входит в "органическую фракцию". Основными носителями Ni и Co являются глинистые минералы. Как считают Н.М. Страхов и Э.С. Залманзон (1955), главная роль в миграции никеля и кобальта принадлежит сорбции на глинистых минералах. Изученные глины содержат значительное количество монтмориллонита, каолинита, гидрослюда, чем и объясняется довольно высокий процент обменных форм этих элементов. Процент органического вещества относительно невелик — 0,13. Несколько ниже концентрация ($n \cdot 10^{-3}$ %) Ni (2,72) и Co (2,40) в озерно-аллювиальном суглинке венедского межледниковья (скв. 017, д. Кисели) по сравнению с 3,44 и 3,71 соответственно для озерной глины в обнажении 191 (д. Доршевичи). В распределении форм никеля существенных изменений не отмечается, а кобальт преимущественно обнаружен в виде обменных ионов (до 50%).

В черной неогеновой глине (д. Дворец) содержание органического вещества сравнительно повышается (0,71%); из аутигенных минералов в небольших количествах, как отмечалось выше, присутствует пирит, анатаз, брукит. Изредка в глинах встречаются куски пиритизированной древесины. Содержание гидроокислов железа незначительное. Все это оказывает существенное влияние на распределение форм никеля и кобальта. Возрастает роль "органической фракции", содержащей сульфиды, с ней связано до 57% никеля. В виде обменных ионов в составе глинистых минералов представлено до 27% Ni. Для кобальта существенны три формы нахождения: в качестве изоморфных примесей в кристаллической структуре силикатов, в органо-минеральных комплексах и в виде обменных ионов.

При изучении форм Ni и Co в черных глинах участков Бринев и Ельск подтверждена способность их накапливаться в осадках, богатых органическим веществом, сульфидами. Содержание органического углерода в отдель-

виде изоморфных примесей в кристаллической решетке минералов и в "органической фракции" (табл. 4).

Распределение форм

Место отбора	Номер образца	Глубина, м	Возраст, генетический тип	Порода	Ni	
					1-ая CH ₃ COONa	30%-ная H ₂ O ₂
Дорошевичи Гомельской обл., обн.191	8	2,4-2,5	Q ₁	Глина серая	0,62 23,84	0,56 16,28
Кисели Минской обл., бассейн Немана, скв.017	4	160,4-160,8	Q ₁ vd1-al	Сутлинок серый, местами песчанистый	0,50 18,38	0,80 22,41
Дворец Гомельской обл., д-2-72	6	1,6 м от уреза воды	N ₁	Глина черная	0,60 27,02	1,70 57,43
Бриневский участок, скв.2410	5	48,6	N ₁ -Pg ₃ , Pt	Глина зелено-серая	Следы	2,80 31,46
	16	72,5	"	Глина с гибситом	"	4,70 78,33
Ельск, скв.2	5	13,0	"	Глина серая с зеленым оттенком	"	2,40 15,70
	8	21,5	"	Глина серая	0,03 0,40	1,10 14,30
"	11	25,0	"	Глина серая с органикой	0,05 0,37	1,40 11,00
"	17	49,3	"	Глина темно-серая	0,20 1,45	1,30 9,44
Страдубка, С-1-72	1	1,3	N ₁ -Pg ₃ , l	Глина пестроцветная	1,50 41,70	0,10 2,78
С-1-72	14	9,0	N ₁ -Pg ₃ , m	Глина темно-серая	0,40 4,60	0,80 9,20
Центральное Полесье	П-1	260,0-260,5	P-T	Халькопирит	0,50 6,25	4,00 50,00
Скв. 295	428	337,0-341,3	"	Медистый песчаник	0,12 3,14	1,40 36,70
	436	356,0-359,0	"	"	0,05 4,35	0,90 78,40
	448	374,0-375,7	"	"	0,16 7,43	1,40 64,90

ных образцах (г.п.Бринев, 2410-16) достигает 3,82%. Среднее содержание никеля ($\mu \cdot 10^{-3}\%$) 12,47, кобальта 8,58, что значительно превышает их кларки в осадочных отложениях. В распределении форм этих микроэлементов наблюдаются следующие закономерности: преимущественное нахождение в

Таблица 4

Ni и Co в породах кга Белоруссии, $\mu \cdot 10^{-3}\%$

Ni			Co				
3%-ная HCl	В нерастворимом остатке	Валовое содержание	1-ая CH ₃ COONa	30%-ная H ₂ O ₂	3%-ная HCl	В нерастворимом остатке	Валовое содержание
0,26 7,56	1,80 52,32	3,44	1,40 37,74	1,20 32,34	0,21 5,66	0,90 24,26	3,71
0,40 14,70	1,02 41,58	2,72	1,20 50,00	0,80 33,33	0,40 16,67	Следы	2,40
0,46 15,54	Следы	2,96	1,40 14,22	1,90 19,57	0,51 5,65	5,90 60,76	6,71
0,80 8,99	5,30 59,55	8,90	Следы	2,40 21,82	0,60 5,45	8,00 72,73	11,00
0,20 3,33	4,70 18,50	6,00	"	5,10 94,50	0,30 5,56	Следы	5,40
1,10 7,20	11,80 77,20	15,30	"	2,20 57,10	0,46 11,92	1,20 31,18	3,86
0,65 8,56	5,80 76,50	7,59	"	1,20 12,78	0,49 5,22	7,70 82,20	9,39
0,21 1,40	11,70 87,68	18,36	0,09 0,94	1,60 16,52	0,19 1,97	7,80 79,69	9,68
0,50 3,61	11,70 85,50	13,70	0,10 0,87	1,20 10,91	0,35 3,31	9,80 85,75	11,45
Следы	2,00 55,70	3,60	1,20 100	Следы	Следы	Следы	1,20
0,50 5,75	7,00 80,60	8,70	1,25 42,37	1,20 40,68	0,50 16,95	"	2,95
1,00 12,50	2,50 31,20	8,00	3,80 16,82	7,00 31,00	1,80 7,97	10,00 44,30	22,60
0,10 3,55	2,20 57,70	3,82	0,14 8,05	1,50 86,30	0,10 5,75	Следы	1,74
0,20 17,40	Следы	1,15	0,09 7,90	1,00 88,00	0,05 4,39	"	1,14
0,60 27,80	"	1,15	0,20 9,10	1,50 68,30	0,50 22,80	"	2,20

Формы нахождения никеля и кобальта в более древних глинистых отложениях (пестроцветные и черные глины полтавской серии) изучены в районе д.Страдубка. Пестроцветные глины, как отмечалось выше, имеют более

высокое содержание глинистой фракции и соответственно больший процент обменных форм Ni и Co. Среднее содержание в пестроцветных глинах Ni — 3,3; Co — $0,8 \cdot 10^{-3}\%$.

В морских черных глинах, по данным Л.В.Окунь, установлено наиболее высокое для данного разреза содержание никеля ($6,0 \cdot 10^{-3}\%$, спектральный анализ). Нашими исследованиями (атомно-абсорбционный анализ) отмечены повышенные концентрации как Ni ($8,7 \cdot 10^{-3}\%$), так и Co ($2,95 \cdot 10^{-3}\%$). Возрастает роль "органической фракции". Наличие органического вещества (по данным В.И.Витушко, содержание органического углерода 0,34, гуминовых кислот 35,3–43,6%), пиритовых образований оказывает существенное влияние на распределение никеля и кобальта в изученных фракциях.

В медистых песчаниках юга БССР никель и кобальт присутствуют преимущественно в "органической фракции" (до 50–75%). Так как при обработке 30%-ной перекисью водорода вместе с органическим веществом растворяются и сульфиды, то, вероятнее всего, такая доля никеля и кобальта переходит в "органическую фракцию" с сульфидами.

Установлено (В.А.Кузнецов, 1967), что современные реки Полесья несут с Украинского кристаллического щита Mn, Ni, Co, Cr в более высоких концентрациях, чем с Белорусской моренной гряды. В илисто-глинистой фракции донных осадков Уборти, Ужа, Случи и других рек, стекающих с Украинского щита (Б.Ф.Мицкевич, 1971), обнаружены следующие содержания микроэлементов: Ni — 0,8–1,0; Co — 0,6–0,7 (в $n \cdot 10^{-3}\%$).

Аналогичные данные получены и для неогеновых глин юга Белоруссии (В.К.Лукашев, В.А.Кузнецов, Л.И.Матрунчик, 1974). Все это указывает на преимущественное поступление Ni и Co на территорию Полесья с Украинского кристаллического щита и накопление их в отложениях, обогащенных органическим веществом и сульфидами.

В заключение отметим, что фазовое изучение с применением последовательных вытяжек и анализ нерастворимых остатков позволили оценить соотношение сорбированных, связанных с гидроокислами и структурой терригенных минералов, а также металлорганических форм нахождения микроэлементов в кайнозойских отложениях Белоруссии. Эти данные представляют интерес для фациального расчленения осадочной толщи, изучения условий миграции и концентрирования элементов, поисков отдельных видов полезных ископаемых и т.д.

ЛИТЕРАТУРА

- Антипов-Карагаев И.Н. О системах методов, применяемых в США при исследовании глинистых минералов. Почвоведение, №10, 1961.
- Антропова Л.В. Исследование форм нахождения элементов в ореолах рассеяния рудных месторождений. Автореф. канд. дис. Л., 1971.
- Аносов Ф.Я., Гинзбург И.И. Очерки по геохимии марганца. Тр. Ломоносовского ин-та АН СССР, вып.9, М., 1938.
- Архангельский А.Д., Рожкова Е.В. Об условиях накопления меди в осадочных породах. Бюл. МОИП, отд. геол., т.10 (2), 1932.

Архангельский А.Д., Соловьев Н.В. Экспериментальные исследования по вопросу о способах накопления меди в осадочных породах. Изв. АН СССР, серия геол., №2, 1938.

Белякова Е.Е. Закономерности водной миграции Cu, Pb, Zn и их значение для поисковых целей. Советская геология, №1, 1961.

Василевская В.Д. Микроэлементы Cu, Zn, Co, Ni в почвах Верхнего Приамурья. Научн. докл. высш. школы, серия биол., №3, 1958.

Виноградов А.П., Ронов А.Б. Эволюция химического состава глины Русской платформы. Геохимия, №2, 1956.

Виноградов А.П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород. Геохимия, №7, 1962.

Возна Л.И. Сравнительные результаты выделения несиликатного железа из латеритов различными методами. В кн.: Генезис и география почв зарубежных стран по исследованиям советских географов. М., 1964.

Вольфсон Ф.И., Некрасов Е.М. Свинец и цинк. В кн.: Металлы в осадочных толщах. М., 1965.

Воронов П.С., Спиро Н.С. Распределение окислов и гидроксидов в четвертичных отложениях побережья Восточной Антарктиды. Бюл. сов. антарктической экспедиции, 44, 1963.

Гедройц К.К. Действие H_2O_2 на почву. Избр. соч., т.1-3, М., 1953.

Гинзбург И.И. Опыт разработки теоретических основ геохимических методов поисков. М., 1957.

Глаголева М.А. Формы миграции элементов в речных водах. В сб.: К познанию диагенеза осадков. М., 1959.

Голева Г.А. Геохимия водных ореолов скрытого оруденения. Автореф. докт. дис., 1972.

Гольдшмидт В.М. Сборник статей по геохимии редких элементов. М.-Л., 1938.

Горбунов Н.И. Высокодисперсные минералы и методы их изучения. М., 1963.

Горбунов Н.И., Дзядевич Г.С., Туник Б.М. О формах железа и алюминия в почвах. Почвоведение, №11, 1961.

Горещкий Г.И. Аллювиальная летопись Великого Пра-Днепра. М., 1970.

Дорофеев П.И., Величкович Ф.Ю. О позднплиоценовой флоре д.Дворец на Днепре. ДАН СССР, т.200, №5, 1971.

Дорофеев П.И., Манюкин С.С. Олигоценовая флора д.Страдубка на Днепре. ДАН БССР, т.13, №5, 1969.

Евлатьевский П.В. О формах нахождения тяжелых металлов во вторичных ореолах рассеяния. В сб.: География почв и геохимия ландшафтов. М., 1967.

Злобин Б.И. О формах нахождения меди в изверженных горных породах. Зап. Всесоюзн. минер. об-ва, ч.98, вып.5, 1969.

Ильин Е.А. Сравнительная литолого-минералогическая характеристика континентальных кайнозойских глин юга и юго-востока Белоруссии. В сб.: Геология и геохимия антропогена Белоруссии. Минск, 1974.

Кабанова Е.С. Элементы-примеси в глинах. В сб.: Геохимия. Минералогия. Петрография. (Итоги науки ВИНИТ АН СССР.) М., 1969.

Камерон Э.М., Сидли Г., Дархэм С.С. Изучение распределения рудных элементов в породах для оценки рудоносности. Никель, медь, кобальт и сера в ультраосновных породах Каналского щита. В кн.: Геохимические поиски. Под ред. Р.Бойла. М., 1973.

Катченко С.М. Малые химические элементы в осадочных породах и нефтях. Тр. Всесоюзн. нефт. и-ти. геологоразвед. ин-та, вып.143, 1959.

Качарян А.Г., Эленбоген А.М. Формы нахождения Cu, Pb, Zn в почвах полиметаллических месторождений различных ландшафтных зон Кавказа. Вестник Московского ун-та, серия Б, №6, 1969.

Каширцева М.Ф. Экспериментальные исследования по сорбции меди различными минеральными и органическими сорбентами. Сов. геология, №5, 1959.

Ковалев В.А., Генералова В.А. Взаимодействие гумусовых кислот с элементами-гидролизатами. В кн.: Материалы семинара по геохимии гипергенеза и коры выветривания. Минск, 1969.

Краускопф К.Б. Осадочные месторождения редких металлов. В кн.: Проблемы рудных месторождений и редких металлов. М., 1959.

Кропачев А.М. Факторы миграции и осаднения малых элементов в зоне гипергенеза. Пермь, 1973.

Кропачев А.М. Элементы-примеси в четвертичных глинах Западного Приуралья. В кн.: Исследование и использование глины, Львов, 1958.

Кузнецов В.А. Литолого-геохимическая характеристика аллювия бассейна р. Прятти. Автореф. канд. дис. Минск, 1965.

Кузнецов В.А. Геохимия аллювиального литогенеза. Минск, 1973.

Литолого-геохимические и металлогенические исследования глубинных зон Белоруссии, Минск, 1973.

Лукашев К.И., Петухова Н.Н. Миграция и формы аккумуляции марганца в почвах и растениях юго-восточного Полесья. ДАН БССР, №4, 1962.

Лукашев К.И., Петухова Н.Н. Миграция и формы аккумуляции меди в породах и растениях юго-восточного Полесья. ДАН БССР, №6, 1962.

Лукашев К.И., Кузнецов В.А. О распространении элементов группы железа в песчаных отложениях юго-востока БССР. ДАН БССР, №9, 1962.

Лукашю К.И., Петухова Н.Н. Марганец у глебах I пародах Беларускага Полесья. Весті АН БССР, серыя фiз.-тэхн. навук, №2, 1964.

Лукашев В.К. Геохимия четвертичного литогенеза. Минск, 1970.

Лукашев В.К. Геохимические индикаторы процессов гипергенеза и осадкообразования. Минск, 1972.

Лукашев В.К., Кузнецов В.А., Матрунчик Л.И. Литогеохимические фации кайнозоя запада Русской платформы. Минск, 1974.

Лукашев В.К., Аношко Я.И., Витушко В.И. Литолого-геохимическая характеристика древнеаллювиальных отложений разреза Дворец. В кн.: Геология и геохимия антропогена Белоруссии, Минск, 1974.

Лукашев К.И., Лукашев В.К., Добровольская И.А. Формы нахождения меди в глинах и углях Житковичского бурогоугольного месторождения. Известия АН БССР, серия хим., №2, 1975.

Лукашев К.И., Лукашев В.К., Вечер В.А. Гиббсит в неогеновых глинах БССР. ДАН БССР, т.19, 1975.

Лукашев В.К., Симуткина Т.Н. Определение форм нахождения микроэлементов в мезо-кайнозойских отложениях методом последовательных вытяжек. В сб.: Опыт и методика форм нахождения элементов в горных породах и ореолах рассеяния, Таллин, 1975.

Малков И.И., Левашов Г.Б. Формы нахождения меди и олова в современных и древних осадочных образованиях. Геохимия, №9, 1973.

Манякин С.С. Стратиграфия третичных отложений Белоруссии, Минск, 1959.

Материалы 2-й конференции по обмену опытом работы с микроэлементами. Саратов, 1967.

Матвеев А.В. Особенности литолого-геохимического состава разновозрастных морен в бассейне Березивы (Днепровской) и их значение для стратиграфии. Автореф. канд. дис. Минск, 1966.

Махнач Н.А. Этапы развития растительности Белоруссии в антропогене, Минск, 1971.

Металлы в осадочных толщах. М., 1966.

Микроэлементы в ландшафтах СССР. Сб. статей под ред. М.А.Глазковой. М., 1969.

Миллер А.Д., Степанов П.А. Спектральное определение микроэлементов в водах и вытяжках на основе соосаждения с CdS. Обмен опытом ВИТР, вып.17, 1959.

Миллер А.Д., Либина Р.И. К вопросу об определении микроколичеств Си, Рь и Zr в природных водах и вытяжках из почв. Журнал аналитич. химии, т.13, вып.6, 1958.

Мира О.П., Джексон М.Л. Удаление окислов железа из почв и глин при помощи дитионит-лимоннокислой системы с буфером NaHCO_3 . В сб.: Кора выветривания, вып.5, М., 1963.

Мицкевич Б.Ф. Геохимические ландшафты Украинского щита, Киев, 1971.

Перельман А.И. Некоторые вопросы геохимии катагенеза в осадочных месторождениях медистых песчаников. Труды ИГЕМ АН СССР, вып.28. Вопросы геохимии, 1959.

Перельман А.И. Геохимия эпигенетических процессов. М., 1965.

Перельман А.И. Геохимия элементов в зоне гипергенеза. М., 1972.

Поликарпочкин В.В., Поликарпочкина Р.Т. Биогеохимические поиски месторождений полезных ископаемых. М., 1964.

Попов В.И. Использование кларков для оценки баланса химических элементов и вероятности нахождения осадочных месторождений. В кн.: Геохимия, петрография и минералогия осадочных образований. М., 1963.

Пустовалов Л.В. Петрография осадочных пород, ч.1, т.2, 1940.

Разенкова Н.И. Экспериментальные исследования форм нахождения редких элементов в зоне окисления. М., 1967.

Ранкама К. Об использовании следов элементов при решении некоторых проблем прикладной геологии. В кн.: Геохимические методы поисков рудных месторождений. М., 1950.

Ронов А.В., Ермишкина А.И. Распределение марганца в осадочных породах. Геохимия, №3, 1959.

Роуз А.В., Сур Н.Х. Содержание главных элементов как фактор, определяющий

колебание фоновых содержаний элементов в донных осадках. В кн.: Геохимические поиски. М., 1973.

Савич - Заблочкий К.Н., Лапкина И.Ю. О происхождении медистых песчаников Донецкого бассейна. Бюл. МОИП, отд. геол., т.24, №1, 1949.

Славин П.С. Формы железа в меловых и третичных отложениях Туркмении. ДАН СССР, т.130, вып.4, 1960.

Страхов Н.М. Основы теории литогенеза, т.1. М., 1960.

Страхов Н.М., Залманзон Э.С. Распределение аутигенно-минералогических форм железа в осадочных породах и его значение в литологии. Изв. АН СССР, серия геол., №1, 1955.

Теодорович Г.И. Осадочные геохимические фации. Бюл. Московск. об-ва испытателей природы, №1, 1947.

Цюрупа И.Г. К вопросу выделения свободного (несиликатного) железа и алюминия из почв и глин. Почвоведение, №4, 1951.

Шапов О.Н. Водные ореолы рассеяния и их связь с породами. В сб.: Применение ландшафтно-геохимических методов исследований в Прибалтике и Белоруссии. Минск, 1972.

Шербина В.В. Формы переноса химических элементов в процессах минералообразования и условия их концентрации. В кн.: Вопросы геохимии и минералогии. М., 1956.

Шербина В.В. Способы выяснения форм переноса химических элементов в геохимических процессах. Геохимия, №11, 1962.

Beckwith R.S. Metallokomplexes in solis. Austral. J. Agric. Res., 1955, vol. 6, N 5.

Clarke F.W. and Washington H.S. Pap. Geol. Survey of USA, 1924, vol. 127, N 1.

Jackson M.L. Soil chemical analysis, advanced course, 2nd printing, privately printed. Madison, Wisconsin, 1956, 31-60.

Laren R.C., Craufard D.V. Studies on soil copper. I. 1973. The fractionation of copper in soil. J. soil. Sci., 1973, 24, N 2.

Smirnova N.P., Nesterenko G.V., Al'mukhamedov A. I. The mode of occurrence of nickel and cobalt in mafic rocks. Geochemistry International, 1968, N 5, 363-372.

ПРИКЛАДНОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ
ГЕОХИМИИ БОРА КАК ИНДИКАТОРА ПАЛЕОСОЛЕННОСТИ

Большое внимание, которое уделяется изучению геохимии бора, объясняется возможностями применения его как поискового индикатора нефти, олова, боратных месторождений, а также для оценки солености древних бассейнов при палеогеографических реконструкциях. Необходимость знания обстановки осадочных пород лежит в основе многих геологических исследований, с которыми связаны проблемы поиска полезных ископаемых.

Широко распространенные палеонтологические методы не всегда являются достаточными критериями индикации фаций. Вот почему вопрос о возможности использования ряда химических элементов как геохимических индикаторов восстановления условий осадконакопления получил в последние годы широкое развитие.

Таким идеальным индикатором может быть элемент, наиболее часто встречающийся в строго определенных фациальных типах пород; при этом его концентрация в осадке и в растворе, из которого он осадчен, соответствует установившемуся равновесию, а количество элемента-индекса не меняется в постседиментационных процессах. Для этой цели предлагаются многие элементы, такие, как Ga, V, Li, Cr, Rb (Harder, 1970; Cody, 1971). Но наиболее полно поставленному условию отражения палеосолености отвечает бор.

В настоящее время накоплен большой фактический материал, подтверждающий впервые высказанное указание В.М.Гольдшмидта и К.Петерса (Goldschmidt, Peters, 1932) о том, что осадки морских и пресных отложений различаются по содержанию бора. Однако процесс взаимодействия молекул или ионов H_3BO_3 с частицами в бассейне седиментации сложен и многообразен. Количество накопленного бора зависит от ряда факторов, таких, как концентрация борной кислоты (Fleet, 1965), соленость раствора (Fredrickson, 1960), структура глинистых минералов (Е.П.Акульшина и соавторы, 1965), pH и температура (Hingston, 1964, Nies, 1964), поверхность и дисперсность (Walker, Price, 1963), вид и содержание неорганических и органических веществ в водной среде (Spears, 1966), скорость и расстояние переноса в процессе седиментации (Fleet, 1965).

Особая неуверенность возникает в том случае, когда континентальные коренные породы уже обогащены бором, или если в результате подземной вулканической деятельности выделяется большое количество H_3BO_3 . Поэтому

вопрос обоснованности применения его как индикатора палеосолености во многом остается открытым, так как механизм взаимодействия бора с глинистыми минералами недостаточно изучен и понятен. Все это приводит к ряду противоречий и имеющих место аномальных случаев (Harriss, 1969), Cody, 1970, Dewis, 1972).

В данной главе представлены результаты комплексного экспериментального изучения основных стадий механизма реакций, определяющих фиксацию бора с глинистыми минералами. В ней рассмотрены вопросы адсорбции, десорбции, диффузии. Проведены электрокинетические измерения и отмечена роль поверхностного заряда частиц в сорбционных процессах. С учетом полученных результатов и по данным ИК-спектроскопии изложены некоторые представления о формах связи бора со структурой глинистых частиц. На примере отложений Балтийского моря показана связь между содержанием бора в образцах и соленостью различных акваторий.

I. Экспериментальная часть

1) Объекты исследования

Для изучения были отобраны образцы глин, представленные в основном иллитовой, каолинитовой и монтмориллонитовой структурами:

Образец 1 — хорошо окристаллизованный иллит с наличием смешанно-слоистых хлоритмонтмориллонитовых образований, $\frac{d}{n} = 10,00 \text{ \AA}$.

Образец 2 — Na-монтмориллонит, $\frac{d}{n} = 12,63 \text{ \AA}$.

Образец 3 — чистый каолинит, $\frac{d}{n} = 7,14 \text{ \AA}$.

Кроме указанных объектов в отдельных случаях изучался также бентонит-аскангель и каолин сухого обогащения (глуховецкий).

Так как адсорбция бора зависит от дисперсности глинистых минералов (Walker, Price, 1963), а лучшей мерой при оценке палеосолености, как это принято многими авторами, является фракция менее 0,001 мм, последняя выделялась седиментационным методом и использовалась в наших экспериментальных исследованиях.

2) Применяемые методики

Анализ бора. Несмотря на большое внимание, которое уделяется аналитической химии бора (за последние 10 лет этой проблеме посвящено более 1500 работ), существующие в настоящее время методы определения его микроколичеств сложны и трудоемки. Наиболее широкое применение находит спектральный эмиссионный анализ, однако при проведении некоторых специальных и точных исследований он не всегда отвечает требованиям эксперимента.

Нами был отработан и использован физико-химический принцип анализа. Бор из пробы после сплавления 0,1 г образца с КОН переводили в комплекс BF_4^- и экстракт в виде окрашенного соединения BF_4^- — метиленовой голубой в 1,2-дихлорэтаноле, имеющий четкий и интенсивный максимум светопоглощения при 665 мкм, спектрофотометрировали на СФ-4. Методика применяется для определения 0,5 — 12 мкг бора в препарате. При более высоких концентрациях после сплавления породы для дальнейшего анализа от общего количества раствора отбирались соответствующие аликвоты. Чув-

ствительность $1 \cdot 10^{-4}\%$, погрешность $\pm 10\%$ (А.Б. Каминская, Ю.П. Мерина, 1965).

Анализ калия. Он основан на разложении породы плавиковой кислотой в присутствии H_2SO_4 . Переведенный в раствор калий количественно определялся на пламенном фотометре — ПФМ-БП. В качестве горючего газа использовался пропан-бутан. Анализ калия был необходим при пересчете содержания бора на иллитовую фракцию.

Микроэлектрофорез. Метод микроэлектрофореза состоит в наблюдении под микроскопом движения частиц в поле постоянного электрического тока. Подготовленная суспензия помещается в электрофоретическую ячейку, между концами которой прилагается определенная разность потенциалов (в нашем случае 0–120 В), после чего фиксируется положение отдельной частицы и измеряется путь, который она проходит за определенный промежуток времени. Общая схема микроэлектрофоретической ячейки показана на рис. 1.

Для расчета электрофоретической подвижности пользуются следующим уравнением (О.Н. Григоров, 1973):

$$U = \frac{U_{\text{изм}}}{H} \left[\frac{\text{см/сек}}{\text{В/сек}} \right],$$

где

$$H = \frac{I}{A \cdot \chi}.$$

Отсюда величина ξ - потенциала

$$\xi = \frac{4 \pi h u}{HD} \cdot 300^2,$$

где H — градиент потенциала;

I — сила тока, А;

χ — удельная электропроводность жидкости, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$;

A — площадь поперечного сечения камеры, см^2 ;

D — диэлектрическая проницаемость;

h — коэффициент вязкости, $\text{н} \cdot \text{сек}/\text{м}^2$.

Для количественных измерений подвижности наиболее подходят геометрически закрытые плоские камеры, например камера Абрамсона. Изготовленная нами ячейка открытого типа представляет собой несколько упрощенный вариант, но она вполне пригодна для качественных наблюдений при определении поверхностного заряда частиц с примерной оценкой дзета-потенциала.

С целью разрушения конгломератов суспензии перед опытом подвергались ультразвуковому диспергированию.

Адсорбция и диффузия. При проведении адсорбции готовились растворы H_2BO_3 в концентрациях от 0,0001 до 0,1 М. Опыты велись в стеклянных или полиэтиленовых сосудах при комнатной температуре с периодическим встряхиванием. Образец после адсорбции отделялся от адсорбента центрифугированием со скоростью 5000 об/мин, в течение часа.

Для изучения адсорбции из искусственной морской воды; последняя готовилась следующим образом (Kester, Duedall, Conners, Pytkowicz, 1967):

NaCl — 23,926 г
 Na_2SO_4 — 4,008 г
 KCl — 0,677 г
 NaHCO_3 — 0,196 г
 KBr — 0,098 г

H_3BO_3 — 0,026 г
 NaF — 0,003 г
 1,0 М р-р MgCl_2 — 53,27 мл
 1,0 М р-р CaCl_2 — 10,33 мл
 0,1 М р-р SrCl_2 — 0,90 мл

Полученная смесь солей доводилась до общего объема 1000 мл. После установления равновесия и аэрации pH = 7,9–8,3 соленость составила

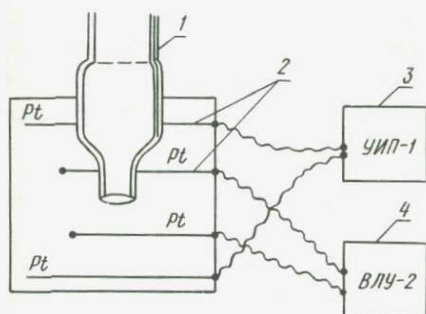


Рис. 1У-1. Установка для микроэлектрофоретических измерений: 1 — микроскоп МБИ-6; 2 — платиновые электроды; 3 — универсальный источник питания; 4 — ламповый вольтметр

3,5%. Синтетическая морская вода отличается от природной отсутствием взвешенных частиц, органических веществ и биологического материала.

Диффузионные отжиги проводились в специальной печи в интервале температур 200–500°C с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$. Так как при температуре выше 185°C H_3BO_3 распадается до B_2O_3 , нерастворимой в воде, образцы после отжигов перед анализами тщательно отмывались этиловым спиртом.

II. Полученные результаты

Адсорбция бора и электрокинетические явления

Количество бора, содержащегося в глинистых минералах, в основном определяется первой адсорбционной стадией взаимодействия молекул H_3BO_3 и поверхности частиц. Этому вопросу уделено большое внимание как в ранее выполненных работах (Goldschmidt, 1932, Peters, 1964, Hingston, 1965), так и в настоящее время (Brockamp, 1973). Среди отмеченных факторов, таких, как концентрация борной кислоты, pH и температура раствора, дисперсность и др., важная роль принадлежит взаимосвязи между содержанием сорбированного бора и соленостью раствора.

Установлено, что количество сорбированного бора выше в более соленых растворах. Некоторые авторы (Fleet, 1965) объясняют эту особенность ростом содержания борат-ионов, которые, по их мнению, являются более активными сорбционными комплексами по сравнению с борной

кислотой, константа диссоциации которой, как известно, увеличивается в присутствии галлоидных солей.

При исследовании этого вопроса мы исходили из представлений о роли электрокинетических явлений и глубокой связи между адсорбцией и знаком поверхностного заряда сорбента. Известно, что морские осадки или частицы осаждающихся минералов ведут себя как ионообменные адсорбенты. Их поверхность имеет заряд, который зависит от типа и концентрации ионов в водной фазе (морские или пресноводные). Заряженная поверхность минералов проявляет тенденцию к адсорбции ионов противоположного знака, поддерживая электрическую нейтральность системы.

Как показали работы В.Правдича (Pravdič, 1970) по определению поверхностного заряда осадков, все пробы, в том числе и глинистых фракций, в пресной среде имеют отрицательный заряд. При солености выше 0,18‰ начинается переход к положительному заряду, и в морской воде все образцы заряжены положительно.

Эти результаты применительно к изучаемой нами системе позволили сделать следующие предположения. В условиях пресных вод, когда сорбат (глинистые минералы) и сорбент (анионы борной кислоты) заряжены одновременно, адсорбция борат-ионов маловероятна и определяется концентрацией электронейтральных и сорбиционно малоактивных молекул H_3BO_3 . В морских средах, в которых частицы имеют положительный заряд, адсорбция отрицательных ионов $B(OH)_4^-$ более предпочтительна. Следовательно, при равных концентрациях H_3BO_3 в соленом растворе фиксация бора будет выше, чем в пресных.

Для подтверждения этого предположения нами были поставлены специальные опыты по изучению адсорбции из пресной (бидистиллят) и морской воды (состав указан в экспериментальной части) и проведены электрокинетические измерения на изучаемых образцах.

В качестве объекта исследования использован иллит. Выбор определялся тем, что именно гидрослюдистые структуры являются наилучшими накопителями бора. О зависимости между адсорбцией бора и соленостью для каолинита и монтмориллонита сообщалось А.Ф.Фредериксоном и Р.Рейнольдсом (Frederickson, Reynolds, 1960). Полученные результаты приведены в табл. I.

Из таблицы следуют два вывода:

1. Количество адсорбированного бора увеличивается с ростом концентрации борной кислоты. Этот результат согласуется с ранее выполненными исследованиями.

2. При равных концентрациях H_3BO_3 в растворе содержание бора, связанного глинистыми минералами, в морской воде выше, чем в пресной.

Установлено, что при солености 3,5‰ электрофоретическая подвижность частиц отсутствует. Этот результат соответствует теоретическим представлениям о природе двойного электрического слоя, согласно которым при высоких концентрациях растворов, таких, как морская вода, дзета-потенциал равен нулю в связи со сжатием двойного электрического слоя.

В абсолютно пресной воде (бидистиллят) частицы всех трех структур имеют отрицательный поверхностный заряд с величиной дзета-потенциала— 30–40 мВ. С переходом в область более соленых растворов величина дзета-потенциала постепенно падает и при концентрации выше 0,2% движение частиц прекращается, т.е. они становятся электронеутральными.

Следовательно, если исходить из принятого многими авторами (Fleet, 1965, Hingston, 1964) и поддерживаемого нами предположения о том, что основная роль в реакции адсорбции принадлежит не молекулам, а ионам борной кислоты, то в пресных средах, когда кристаллы минералов отрицательно заряжены, адсорбционная способность ионов $B(OH)_4^-$ будет менее вероятной, так как заряженная поверхность имеет тенденцию к адсорбции ионов противоположного знака, чем и может быть объяснена наблюдаемая зависимость.

Таким образом, наряду с вышеуказанными факторами, влияющими на коли-

Таблица I

Адсорбция бора из раствора состава морской воды и бидистиллята при 20°C. Время опыта 200 ч

Раствор	Концентрация В в исходном образце, %	Концентрация В после адсорбции, %				
		0,0001	0,001 М	0,01 М	0,1 М	H_3BO_3
Бидистиллированная вода	0,012	0,011	0,013	0,016	0,021	
Морская вода	0,012	0,018	0,016	0,026	-	

Таблица 2

Зависимость скорости электрофоретической подвижности от концентрации H_3BO_3 , делений/С

Концентрация H_3BO_3 , М	Напряжение, В		
	3	5	10
10^{-4}	0,7	-	2,3
10^{-3}	1,1	1,8	3,6
10^{-2}	1,2	2,0	4,2
10^{-1}	1,3	2,2	4,8

чество накапливаемого бора, сорбционное различие в морских и пресных водах может быть обусловлено также электрокинетическими явлениями, т.е. поверхностным зарядом.

Интересная информация была получена при изучении связи между электрофоретической подвижностью и концентрацией борной кислоты. В табл. 2 показано изменение скорости движения частиц монтмориллонита при различных концентрациях H_3BO_3 . Мы не приводим результаты для каолинита и иллита, так как наблюдаемая картина идентична.

Приведенные данные показывают, что независимо от напряжения скорости

электрофоретической подвижности увеличивается при переходе от низких концентраций борной кислоты к высоким. Такую закономерность можно объяснить исходя из следующих представлений.

Как было показано (см. табл. 1), с увеличением концентрации H_3BO_3 адсорбция бора увеличивается. Если бы в данном случае на поверхности сорбировались электронейтральные молекулы H_3BO_3 , то электрофоретическая подвижность осталась бы постоянно. В нашем случае она меняется. Следовательно, изменяется величина заряда поверхности, что может быть связано с увеличением на ней количества ионов $B(OH)_4^-$.

Таблица 3

Высокотемпературная адсорбция: температура $400^\circ C$, давление > 1000 атм, адсорбционный раствор - $0,1 M H_3BO_3$, 4%-ный $CaCl_2$, время опыта 50 ч

Образец	Концентрация, %		Характеристика структуры после адсорбции
	до опыта	после опыта	
Иллит, $d/n = 10,0\text{Å}$	0,012	0,070	Исходный иллит сохранился, $d/n = 10,0\text{Å}$
Na-монтмориллонит, $d/n = 12,63\text{Å}$	0,0077	0,047	Переход в Са-монтмориллонит, $d/n = 14,58\text{Å}$
Каолинит, $d/n = 7,14\text{Å}$	0,0026	0,015	Каолинит с появлением смешанослойной фазы монтмо-

Полученные данные экспериментально подтверждают предположение об активной роли в процессах адсорбции борат-ионов, а не молекул борной кислоты.

Если количество связанного бора зависит от концентрации борат-ионов, то, очевидно, следует ожидать повышения сорбционной активности (при прочих равных условиях) с ростом температуры, так как константа диссоциации H_3BO_3 при этом увеличивается (Кемп, 1956).

Для выяснения этого вопроса в специальных микроавтоклавах была проведена высокотемпературная адсорбция, результаты которой и условия эксперимента приведены в табл. 3.

Результаты опытов (см. табл. 3), как и предполагалось, свидетельствуют о том, что в условиях высокотемпературной адсорбции содержание бора в образцах заметно возрастает. Увеличение поглощения бора с переходом к более высоким температурам отмечается также в работе Е.Л.Коча и Р.Е.Грима (Couch, Grim, 1968), которые показали, что обработка иллита в $1,0 M H_3BO_3$ в течение 30 дней при $60^\circ C$ увеличивает концентрацию бора на 55 ч.н.м., в то время как при $215^\circ C$ за 12 ч концентрация возрастает на 180 ч.н.м.

Однако необходимо учитывать и тот факт, что в условиях повышенных температур наблюдаемое увеличение может быть обусловлено не только повышенной концентрацией борат-ионов, но и диффузией бора в объем струк-

туры глинистых минералов, освобождением адсорбционных центров и, соответственно, фиксацией дополнительных количеств бора.

Десорбция бора

Одно из требований, которые предъявляются к элементам индикаторам, — их стабильность в процессах диагенеза и выветривания. Поэтому вопрос о прочности связи бора с глинистыми минералами является одним из основополагающих.

Кинетике адсорбции бора свойственна высокая скорость начальной стадии. Практически основное количество вещества сорбируется за первые 60–80 минут, затем скорость резко падает и равновесие реакции не достигается даже после значительного времени опыта (6 месяцев) и увеличения температуры до 80°C, как это показано в работе Хардера (Harder, 1970).

Характерно, что начальная стадия описывается уравнением изотермы Ленгмюра (Hingston, 1964), которое, как известно, выведено из представлений локализованной адсорбции, когда молекулы или ионы концентрируются у сорбционных центров. Частный случай локализованной адсорбции — хемосорбция. Интерпретация кинетики такого механизма предполагает возможность наличия двух стадий реакции. Поэтому представляло интерес проверить прочность связи бора с глинами на начальном быстро протекающем этапе реакции, подчиняющемся уравнению изотермы Ленгмюра.

С этой целью была проведена серия опытов по изучению кратковременной адсорбции образцами глин всех трех структур из растворов морской воды при различных концентрациях борной кислоты. Сразу же по окончании процесса обработки, который длился 70 мин (температура комнатная), препараты шестикратно отмывались горячей водой (60–90°C). Предполагалось, что если бор в течение этого периода не успел прочно закрепиться на поверхности частиц, то должна произойти десорбция и прироста В в образцах не произойдет. В табл. 4 приведены полученные результаты.

Анализ результатов табл. 4 показывает, что тщательная отмывка образцов горячей водой сразу после кратковременной адсорбции приводит к десорбции. Наблюдаемое в некоторых случаях уменьшение содержания В относительно исходного может быть объяснено некоторым поверхностным растворением глинистых частиц. Сходный результат получен в работе Хингстона (Hingston, 1964) по изучению десорбции растворами CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и CaCO_3 . Все это свидетельствует о том, что начальная стадия адсорбции с легко протекающей десорбцией не приводит к образованию прочных связей, характерных для бора в глинах.

В то же время обработка различными растворителями природных препаратов, накапливающих бор в течение длительного геологического времени, не способствует переходу значительных количеств его в раствор. В специальных исследованиях Ландергрена (Landergrén, 1945), Фредериксона и Рейнольдса (Frederickson, Reynolds, 1960) установлено, что бор чрез-

вычайно прочно закреплен в структуре глинистых минералов — при химическом разрушении вещества сохраняется почти до 85% исходного количества. Даже прокаливание при 800°C в течение 4 ч приводит к потере примерно 25% бора от первоначального веса.

Высокая стабильность бора в природных образцах подтвердилась также и в наших исследованиях. Отмывка иллита, монтмориллонита и каолинита

Таблица 4
Изменение концентрации бора в образцах после адсорбции при 20°C в течение 70 мин и шестикратной отмывки водой—60-90°C, %

Образец	Концентрация H_3BO_3 , М			
	0,0001	0,001	0,01	0,1
Иллит	-0,0012	0,0002	-0,0004	0,0012
Монтмориллонит	-0,0004	-0,0002	0,0003	-0,0008
Каолинит	-0,0018	0,0002	0,0011	0,0003

Примечание. Знак минус означает уменьшение количества В относительно исходного образца.

Таблица 5
Обработка образцов 5%-ной HCl

Образец	Условия обработки	Бор, %
Каолин глуховецкий	Исходный образец	0,0044
	5%-ная HCl, 20°C	0,0030
	5%-ная HCl, 80°C	0,0035
Бентонит-аскангель	Исходный образец	0,0075
	5%-ная HCl, 20°C	0,0054
	5%-ная HCl, 80°C	0,0079

горячей водой не привела к изменению его концентрации. В течение 5 дней эти же глины обрабатывались щелочным раствором (pH=12,5) маннита. Известно, что маннит образует с молекулами H_3BO_3 прочные комплексные соединения, в силу чего он является особенно эффективным десорбентом. Результаты спектрального анализа раствора маннита после обработки образцов показали лишь наличие следов бора, т.е. отсутствие заметной десорбции и в этом случае. Эти данные свидетельствуют также о том, что бор в природных минералах находится не в виде молекул H_3BO_3 , которые в этих условиях десорбировались бы маннитом, а в виде других хемосорбционных комплексов, которые будут рассмотрены ниже.

Продолжая изучение вопроса о стабильности связанного глинистыми минералами бора, мы провели обработку каолинита глуховецкого и бентонита-аскангеля раствором 5%-ной HCl при комнатной температуре и нагревании в течение 1 ч. Результаты приведены в табл. 5.

Как видно из табл. 5, потери В в этом случае значительно больше и составляют примерно около 10%. Характерно, что этот эффект более выражен при низких температурах. Возможно, увеличение температуры в условиях, отвечающих нашему опыту, способствует диффузии бора и образованию более прочных связей.

Диффузия бора

Высокая стабильность связи бора с глинами свидетельствует о том, что после начальной, быстро протекающей стадии адсорбции имеет место вторая стадия — включение его в структуру частицы. Эта поверхностная реакция идет очень медленно с образованием устойчивого соединения.

По Хардеру (Harder, 1961, 1970), вторая стадия является диффузионной. Он делает заключение о том, что в условиях морских температур необходимо по крайней мере 10000 лет для того, чтобы содержание бора в глинах достигло уровня морских отложений. Сходная точка зрения о наличии внутрикристаллической диффузии после хемосорбции борат-ионов высказывается в работе Э.Коча и Р.Гримма (Couch, Grim, 1968).

Результаты экспериментального изучения этой стадии реакции явно недостаточны из-за отсутствия прямых методов низкотемпературного определения коэффициента диффузии в мелкодисперсных фракциях. Поэтому в своих исследованиях мы предприняли попытку получить некоторую информацию по данному вопросу, используя косвенные приемы, а именно: проведение серии адсорбционных обработок с последующим диффузионным отжигом.

Методически опыт состоял в том, что образец глины после адсорбции (1 сутки) отделялся от жидкой фазы и подвергался отжигу при температуре 200°C. Препараты после отжига отмывались спиртом для удаления с поверхности окиси бора, образующейся в результате разложения H_3BO_3 , а также водой.

Предполагалось, что после высокотемпературной обработки адсорбированный бор продиффундирует в глубь кристалла, в результате чего реакционноспособные центры поверхности окажутся свободными и, следовательно, способными к фиксации нового количества бора. После первого отжига снова проводилась адсорбция, затем — отжиг и т.д. Всего выполнено по 6 и 9 последовательных серий: адсорбция — отжиг.

В одном из первых опытов была проверена диффузия при высокой температуре — 500°C. Иллит, монтмориллонит и каолинит помещались в насыщенный раствор борной кислоты, в котором выдерживались при периодическом встряхивании в течение 200 ч. После этого их выделяли из раствора и без отмывки окислорированной H_3BO_3 высушивали и подвергали отжигу при температуре до 500°C в течение 50 ч (табл. 6).

Как видно из табл. 6, только иллит сохранил свою структуру. Монтмориллонит разрушился, а каолинит перешел в рентгеноаморфное состояние. При этом содержание бора после отжига во всех случаях значительно увеличилось. Так, если концентрация в исходном иллите составляла 0,012%,

то после высокотемпературной обработки она равнялась 0,5382%, т.е. возросла в 45 раз. Следовательно, иллит (с сохранением своей структуры) способен накапливать значительно большие количества бора по сравнению с его содержанием в природных образцах. Каолинит, перейдя в рентгено-аморфное состояние, также имеет достаточно высокую концентрацию бора.

Необходимо подчеркнуть, что образцы после отжига тщательно отмывались спиртом и водой. Однако накопленные большие количества бора сохранились, что свидетельствует об образовании в указанных условиях достаточно прочных связей.

В дальнейших сериях адсорбция-отжиг с целью сохранения исходной структуры температура составляла 200°C. В первом опыте (табл. 7) приведены данные по накоплению бора последовательно в циклах I, 3, 6, 9. Как следует из таблицы, концентрация увеличивается для каолинита и монтмориллонита последовательно от I-й до 9-й серии, а для иллита от I-й до 6-й. Причем максимальный прирост наблюдается после первого цик-

Таблица 6
Содержание бора после адсорбции (температура 20°C, время - 200 ч) и отжига (температура 500°C, время - 50 ч)

Образец	Бор, %	Характеристика структуры после отжига
Иллит	0,5382	Деградированный иллит, $d/n=10, 11 \text{ \AA}$
Монтмориллонит	0,2312	Отсутствие структуры монтмориллонита, появление незначительных количеств кварца
Каолинит	0,1085	Переход в рентгеноаморфное состояние

Таблица 7
Концентрация бора в образцах глин после серии обработок: адсорбция - отжиг, % (температура адсорбции 20°C; температура отжига 200°C; адсорбция из 0,1 M H_3BO_3 , 4%-ного р-ра CaCl_2)

Образец	Серии циклов: адсорбция - отжиг			
	I	3	6	9
Опыт 1				
Иллит	0,1135	0,1374	0,1672	0,1660
Монтмориллонит	0,0515	0,0872	0,1051	0,1153
Каолинит	0,0374	-	0,0860	0,0996
Опыт 2				
Иллит	-	-	0,1307	-
Монтмориллонит	-	-	0,0843	-
Каолинит	-	-	0,0543	-

ла.

В случае иллита переход от 6-й к 9-й серии не приводит к изменению концентрации бора (в пределах ошибки анализа). Вероятно, при содержа-

нии В 0,1672% достигается насыщение минерала в данных условиях.

Если содержание бора в иллите 6-й и 9-й серий одинаково, то в монтмориллоните и каолините оно соответственно увеличивается от 0,1051 до 0,1153% и от 0,0860 до 0,0996%, что позволяет ожидать дальнейшего роста концентрации этого элемента в последующих сериях.

Второй опыт из 6 серий был выполнен для проверки и подтверждения результатов девятисерийного цикла. Сравнивая данные опытов I и 2, следует отметить, что во втором случае содержание В несколько меньше, но в целом величины сравнимы. Характерно, что, как и при низкотемпературной адсорбции, иллит накапливает наибольшее количество бора, а каолинит — наименьшее.

Таким образом, полученные данные экспериментально подтверждают возможность фиксации бора в структуре глинистых минералов в значительно больших количествах, чем в нормальных природных условиях.

Проведенные опыты выполнены при высокой температуре. Естественно должен возникнуть вопрос о возможности диффузии в условиях низких температур, отвечающих реальной обстановке. Дать однозначный ответ на поставленный вопрос в настоящее время не представляется возможным. Однако, на наш взгляд, и при низких температурах в течение геологического времени имеет место миграция бора, по крайней мере в поверхностных слоях структуры, приводящая к образованию прочных связей.

Предпосылкой такой точки зрения могут служить следующие факторы:

1. Бор, сорбированный на первой стадии взаимодействия с поверхностной частицей, довольно подвижен. Он может быть сравнительно легко десорбирован. В то же время бор, накопленный в природе и связанный с образцом в течение длительного геологического времени, фиксирован прочно, сохраняясь в условиях различных десорбционных обработок. Это указывает на то, что после первичного момента адсорбции произошли какие-то перераспределения его связей, возможно, обусловленные миграцией, диффузией бора в поверхностных слоях структуры кристалла, реакцией между глинистыми минералами и борной кислотой.

2. Концентрация бора в морской воде составляет в среднем 4,6 мг/л. Выполненные экспериментальные исследования показывают, что при таких концентрациях равновесное адсорбционное количество бора, сорбируемое глинистыми минералами, составляет 0,005–0,0015%, в то время как в природных изучаемых препаратах оно равно 0,0050–0,0250%.

Следовательно, адсорбционное равновесие в бассейне седиментации смещается в сторону увеличения сорбированного бора, а такой эффект может быть объяснен явлениями диффузии, в результате которой освобождаются адсорбционные центры и поверхность способна к фиксации новых количеств элемента, поддерживающих равновесие в системе: глинистые минералы — борная кислота.

Но если имеет место смещение адсорбционного равновесия во времени, то количество бора в глинах будет зависеть также от скорости и расстояния переноса в процессе седиментации. Внедрение бора в структуру с

адсорбционных мест начинается в то время, когда глинистые минералы еще находятся в контакте с борсодержащим раствором. На зависимость количества накопленного бора от скорости седиментации указывается также в работе Г.Хардера (Harder, 1961).

В свете изложенных соображений представляется интересным следующее. Обычно повышенное содержание бора в осадках морского происхождения объясняется более высокой концентрацией H_3BO_3 в соленых растворах при почти постоянном отношении $B/Cl = 0,00024$. Именно эта связь лежит в основе оценки палеосолености по бору. Но если рассматривать данный процесс адсорбции с учетом, как это было показано, смещения сорбционного равновесия во времени, то фактор различия концентраций должен потерять свою значимость, так как даже при более низких концентрациях H_3BO_3 в результате смещения равновесия должно достигаться максимальное насыщение глинистых частиц бором, как и при более высоких концентрациях. И хотя для этого требуется более продолжительное время адсорбции, оно может быть достигнуто в условиях геологических систем.

Однако этот аргумент опровергается экспериментальными исследованиями — различие содержания бора в морских и пресных отложениях является достаточно доказанным фактом. Чтобы объяснить такого рода кажущееся противоречие необходимо указать на следующее.

Для того чтобы условие смещения адсорбционного равновесия выполнялось, необходимо по крайней мере чтобы бор вошел в контакт с поверхностью частиц, закрепился на ней, и только после этого может иметь место последующая его миграция. Но этот первый акт взаимодействия будет зависеть от поверхностного заряда частицы, и в условиях пресных сред, когда поверхность глинистых частиц отрицательна, адсорбции будет противодействовать одноименный заряд иона $B(OH)_4^-$, который мы принимаем за основной сорбционный комплекс.

В то же время переход к соленым растворам приводит к уменьшению дзета-потенциала (см. электрофоретические измерения) и в растворах состава морской воды он равен нулю. В этих условиях электростатическое отталкивание отсутствует, и борат-ионы могут локализоваться на реакционноспособных ловушках точечных и дислокационных дефектов структуры поверхности.

Поэтому, даже принимая смещение адсорбционного равновесия и миграцию бора в поверхностной структуре как возможный вариант, наблюдаемое различие концентрации его в соленых и континентальных осадках можно объяснить исходя из особенностей электрокинетических явлений, отличающих данные дисперсионные среды.

ИК-спектры

С целью более углубленного изучения некоторых вопросов взаимодействия бора с глинистыми минералами нами была предпринята попытка применения инфракрасной спектроскопии как высокочувствительного метода

при установлении природы механизма реакций, протекающих на границе раздела фаз. Соединения бора обладают значительной спектральной чувствительностью — например, при количественном анализе нитрида фиксируется 0,001% бора (Ohiko, Kominori, Yasumu Taguchi, Kimitaka Sato, 1971).

Нами были исследованы ИК-спектры исходных природных образцов илиллита, монтмориллонита и каолинита, а также их модификаций, полученные после различных адсорбционных и температурных обработок. Запись спек-

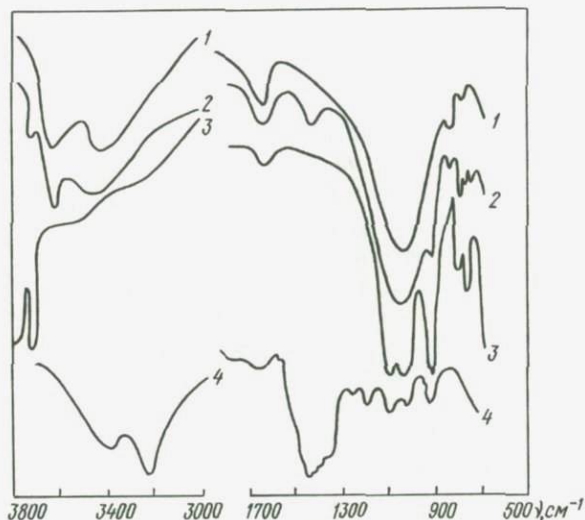


Рис.1У-2. ИК-спектры образцов: 1 - монтмориллонит; 2 - илиллит; 3 - каолинит; 4 - H_3BO_3 кристаллическая

ров проводилась на приборе UR -20. Таблетки готовились путем растирания препарата с бромистым калием.

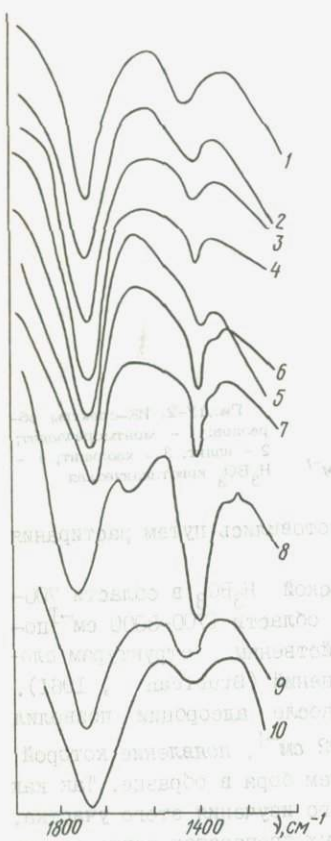
ИК-спектры исходных образцов кристаллической H_3BO_3 в области 700-1700 и 3000-3800 cm^{-1} приведены на рис. 2. В области 1700-3000 cm^{-1} поглощение отсутствует. Полученные спектры свойственны структурам слоистых силикатов соответствующего класса соединений (Stubican, 1961).

Сравнительный анализ спектрограмм до и после адсорбции позволил установить полосу поглощения в области 1402 cm^{-1} , появление которой, по всей вероятности, обусловлено присутствием бора в образце. Так как интенсивность ее мала, то для более детального изучения этого участка, принимаемая во внимание, что в исходных природных препаратах также содержится бор, количество образца в таблетках было увеличено до 1%, а время тщательного растирания доведено до 20-30 мин. В этом случае в связи с сильным поглощением основных элементов структуры глинистых минералов запись всего спектра не проводилась.

ИК-спектры этой серии в области 1200-1700 cm^{-1} , включающей поглощение при 1640 cm^{-1} , вызванное деформационными колебаниями молекул воды, показаны на рис. 3. Как видно из этого рисунка, увеличение веса образца в таблетке и времени растирания позволили выявить аналогичную полосу

поглощения, хотя и менее выраженную по интенсивности, для исходных глинистых минералов, не подвергавшихся адсорбционной обработке, т.е. за счет бора, ранее накопленного в природных условиях (рис.3, ИК-спектры 2-5).

Этот результат важен, так как он свидетельствует о сохранении исходных форм связи в течение длительного геологического времени и постседиментационных процессов. Проверка глинистых образцов других месторождений — бентонит-аскангель (рис. 3, ИК-спектр 4), каолинит гдуховецки (спектр не приведен) — также подтвердила наличие поглощения в данной области.



Несколько отличался исходный иллит с относительно хорошо выраженной полосой поглощения в области 1420 см^{-1} . Однако после отмывки его 10%-ной HCl максимум поглощения сместился в область 1402 см^{-1} , характерную для всех структур (см. рис.3, ИК-спектры-1, 2).

Рассмотрим изменение ИК-спектров до и после адсорбции на примере монтмориллонита. При записи всей области ($700 - 3800 \text{ см}^{-1}$), когда концентрация вещества в таблетке составляет 0,01%, поглощение при 1402 см^{-1} не проявляется (см. рис.2). С увеличением концентрации до 0,1% наличие ее достаточно убедительно (см.рис.3, ИК-спектр 5). После адсорбции, в результате которой содержание бора в образце увеличилось, интенсивность поглощения возросла. При переходе от менее концентрированных сорбционных растворов H_3BO_3 ($1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) к более концентрированным ($1 \cdot 10^{-1} \text{ M}$) отмечено некоторое увеличение

Рис.19-3. ИК-спектры исходных и обработанных образцов в области $1200-1700 \text{ см}^{-1}$: 1 - иллит; 2 - иллит, отмыт 5%-ной HCl; 3 - каолинит; 4 - бентонит-аскангель; 5 - монтмориллонит; 6, 7 - монтмориллонит соответственно после обработки 10^{-4} и 10^{-1} M H_3BO_3 ; 8 - образец глины из отложения Балтики; 9 - тот же образец после отжига (320°C , 48 ч)

интенсивности поглощения (на рис. 3 соответственно ИК-спектры 6, 7).

Приведенные данные позволяют высказать предположение о том, что полоса поглощения при 1402 см^{-1} обусловлена связями бора. Если рассмотреть спектр кристаллической борной кислоты (см. рис. 2), то нельзя не отметить интенсивное поглощение в области $1200-1500 \text{ см}^{-1}$, принадлежащее различным колебательным связям бора с координационным числом 3. Валент-

ные колебания В-ОН имеют частоту 1450 см^{-1} . В этом случае, как показано в работе М.В.Ахмановой (1962), бор связан с гидроксиллом, а не с кислородом.

Близкие к 1402 см^{-1} частоты колебаний вообще присущи бору в химических соединениях, когда он, находясь в трехкоординационной форме, связан с кислородом. Так, полоса при 1340 см^{-1} отнесена к колебаниям связи В-О в группировке В-О-Si (Wick, 1960), при 1380 см^{-1} — к группе В-О-В в полиборсилосксанах (А.Л.Митрофанов, 1969), 1420 см^{-1} принадлежит группе В-О-Si в стеклах и используется для количественного анализа бора (Noshiro Makoto, 1963), 1362 и 1387 см^{-1} — связи В-О в силикагеле (А.И.Милченко, 1974).

Следует отметить, что полоса поглощения в области $1350-1430 \text{ см}^{-1}$, как установлено Е.В.Власовой, М.Г.Валяшко (1965) и М.Г.Валяшко, Е.В.Власовой (1966), соответствует колебаниям связи В-О, когда он находится в тройной координации. Вообще область $1200-1500 \text{ см}^{-1}$ принадлежит различным колебательным связям бора с координационным числом 3, в то время как для четырехкоординационного бора полосы поглощения находятся в области $950-1200 \text{ см}^{-1}$ (Е.В.Власова, М.Г.Валяшко, 1965).

О формах связи бора со структурой глинистых минералов

Вопрос о формах связи бора со структурой глинистых минералов недостаточно изучен. В настоящее время общепринято ранее высказанное предположение Е.Гольдберга, Г.Аррениуса (Goldberg, Arrhenius, 1958) и Г.Хардера (Harder, 1961) об изоморфном замещении Si и Al на В в тетраэдрических ячейках структуры как второй после адсорбции стадии реакции между борной кислотой или ее ионами с поверхностью частиц. Известно, что часть атомов Si замещается в кремнекислородном мотиве атомами Al, а В является элементом, имитирующим Si в силикатах. Кроме того, присутствие бора в тетраэдрах структуры хорошо объясняет высокую прочность его связи с глинистыми минералами. Изложенные представления, однако, не имели экспериментального подтверждения.

В дальнейшем принципиальная возможность изоморфного замещения была подтверждена в работе В.Стабикана и Р.Роя (Stubican, Roy, 1963) на примере синтеза сапонита с различным замещением Al на В. Важно, что, изучив ИК-спектры полученных образцов, эти авторы показали, что при вхождении бора в тетраэдрические ячейки благодаря уменьшению расстояния (Si, Al) — O или (Si, B) — O полоса поглощения при $600-800 \text{ см}^{-1}$ смещается в длинноволновую область (Stubican, Roy, 1961), причем с увеличением содержания бора изменяется также и ее интенсивность.

Однако и в данном случае проведенный синтез лишь подтверждает возможность обмена Al на В в тетраэдрических ячейках, но (что важно) не в условиях, соответствующих нормальной обстановке осадконакопления.

Полученные нами данные позволяют высказать некоторые соображения о

формах фиксации бора в структуре глинистых минералов, исключая наличие изоморфизма. Так, если бы бор после адсорбции изоморфно входил в тетраэдры, то на ИК-спектрах это должно было бы отразиться в области 600–800 см⁻¹. Кроме того, учитывая, что концентрация его в образце составляет 0,01–0,001%, а изменение интенсивности проявляется при изоморфном замещении Al на B, когда концентрации значительно более высокие, как это показали Стабикэн и Рой (Stubican, Roy, 1963), то никаких эффектов на ИК-спектре после адсорбции вообще в данном случае не было бы обнаружено.

Итак, какие же формы связи могут быть присущи бору в глинах? Прежде чем перейти к этому вопросу, остановимся вкратце на некоторых физико-химических и структурных особенностях компонентов в нашей реагирующей системе: глинистые минералы – борная кислота.

Глинистые минералы относятся к группе силикатов с псевдогексанальным расположением оснований кремнекислородных тетраэдров, соединенных с алумокислородными октаэдрами. Они представляют собой высокодисперсные образования, которым присущи такие важные коллоиднохимические свойства, как гидрофильность, дисперсность, сорбционная активность, набухание, способность к ионному обмену и др. Образцы глин в связи с малыми величинами частиц (несколько микронов и менее) обладают большими удельными поверхностями; к тому же высокая степень несовершенства и дефектности кристаллической структуры повышает их сорбционную способность.

Непосредственно для бора Хингстон (Hingston, 1964), принимая поверхность H₂ВО₃ (или борат-иона), равной 20 Å², показал, что только 1,4% для иллита, 0,10% для монтмориллонита и 0,3% от общей поверхности для каолинита приходится на бор. Удельная поверхность изучаемых им образцов соответственно составляла 130, 184 и 39 м²/г.

Это свидетельствует о том, что в данном случае имеет место селективная избирательность адсорбции на местах, обладающих повышенной реакционной способностью. Такими центрами локализации могут служить дефекты поверхности, возникающие или за счет нестехиометрического замещения в тетраэдрических сетках или в результате гетерогенного изоморфизма в октаэдрических сетках. Кроме того, центрами локализации могут быть места разрывов химических связей на поверхности и углах решеток.

В целом как результат такого рода дефектов частицы глинистых минералов имеют отрицательный поверхностный заряд, как это было экспериментально подтверждено в данной работе на примере электрофоретической подвижности. В то же время на углах глинистых чешуек по месту разрыва связей Si–O, Al–O, возможны положительно заряженные центры, играющие роль ловушек анионов (Couch Grim, 1968). Используя электронный микроскоп, П.А.Тиссен (Thiessen, 1942) действительно показал, что отрицательно заряженные ионы золота адсорбируются на углах каолиновых чешуек.

В свою очередь бор в растворе находится в виде молекул борной кис-

лоты, диссоциирующих с образованием отрицательно заряженных борат-ионов по схеме

$H_3BO_3 \rightleftharpoons H_2BO_3^- + H^+$ или $H_3BO_3 + 2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + B(OH)_4^-$. Первая константа диссоциации для обеих реакций равна $6 \cdot 10^{-4}$. То есть в нормальных условиях H_3BO_3 ведет себя как слабая кислота. Диссоциацию значительно увеличивает присутствие нейтральных солей (Кемп, 1956) и переход pH в слабощелочную среду (Hingston, 1964).

С учетом изложенного и других факторов, играющих роль в процессах взаимодействия глин и борной кислоты, рассмотрим некоторые возможные формы связи, исключаящие изоморфное замещение Al^{3+} или Si^{4+} на B^{3+} в тетраэдрах кремнекислородного мотива структуры.

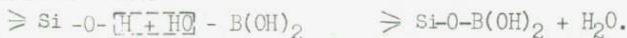
1. Присоединение отрицательно заряженных ионов $B(OH)_4^-$ к положительным адсорбционным центрам, локализованным на краях слоев, природа которых была показана выше. Высокая стабильность связей бора с глинами в такой форме может быть результатом кристаллохимического сродства структурных комплексов $[SiO_4]^{4-}$ и $B(OH)_4^-$.

2. Анионный обмен поверхностных OH-групп и $B(OH)_4^-$. Возможность такой формы связи обосновывается следующими представлениями. Компенсация заряда, вызванная разрывом химических связей в тетраэдрах и октаэдрах структуры, приводит к появлению на поверхности частицы гидроксильных групп. Эти OH-группы (Ю.И.Тарасевич, Ф.Д.Овчаренко, 1975), связанные с Al, по свойствам могут быть приравнены к аналогичным гидроксилам на поверхности гидратированной окиси алюминия. Так как изоэлектрическая точка $\alpha-Al_2O_3$ находится в области pH=9,2, то в средах с более высокими значениями pH $Al(OH)_3$ реагирует как кислота, а при более низких pH — как основание.

Таким образом, гидроксильные группы, связанные с катионами Al^{3+} на боковых гранях, в кислой, нейтральной и слабощелочной средах участвуют в реакциях анионного обмена и могут замещаться на анионы F^- , $H_2PO_4^-$ и некоторые другие (Ю.И.Тарасевич, Ф.Д.Овчаренко, 1975). Из этого следует, что если такой механизм возможен, то и ион $B(OH)_4^-$ аналогично может вступать в реакцию анионного обмена с образованием соответствующей формы связи. Характерно, что соосаждение борат-ионов с гидроокисью алюминия рассматривается как обменный процесс, при котором боратные анионы обмениваются с ионами OH^- гидроокиси (М.А.Родионова и соавторы, 1971). При этом максимум соосаждения приходится на pH=8,5 - 9,0, т.е. совпадает с максимальной величиной адсорбции бора в морских условиях (Hingston, 1964).

3. Реакция этерификации с образованием связи $\geq Si-O-B(OH)_2$. Рассматривая OH-группы, локализованные по местам разрыва связей поверхности на атомах Si, как гидроксильные группы кремнезема (Ю.И.Тарасевич, Ф.Д.Овчаренко, 1975), изоэлектрическая точка которого находится в области pH=1,7, необходимо отметить, что с переходом к более высоким значениям pH кислотные свойства группировок $\geq Si-OH$ будут усиливаться. Такое увеличение подвижности протоногенных реакционноспособных центров

может привести к реакции этерификации между водородом у гидроксила кремния и OH-группой бора с выделением молекулы воды и образованием эфирной связи по схеме



Понятно, что вероятность протекания такой реакции будет зависеть от pH среды, увеличиваясь с ростом последней. Это предположение подтверждается исследованиями Хингстона (Hingston, 1964), который изучал зависимость адсорбции бора на глинистых минералах от pH раствора. Им показано, что количество фиксируемого бора непрерывно возрастает начиная с pH=4,0 и достигает своего максимума для иллита и каолинита при pH=8,5 и для монтмориллонита при pH=9,0, после чего кривая зависимости концентрации от pH идет на спад. Интересно отметить, что значения pH при сорбционных максимумах соответствуют морским условиям.

Хингстон (Hingston, 1964) объясняет спад после pH=8,5-9,0 увеличением концентрации в растворе гидроксильных групп, которые могут конкурентно к борат-иону на начальной стадии адсорбции уменьшать число сорбционных центров на поверхности глинистых частиц.

4. В случае аутигенных минералов, как указывают Голдберг и Аррениус (Goldberg, Arrhenius, 1958), бор в условиях морского окружения может внедряться в их структуру в процессе кристаллизации нового количества вещества вокруг ядра частицы.

Предполагая наличие описанных выше форм связи, когда В находится не в тетраэдрах, а связан с гидроксилами молекулы, представлялось интересным проверить влияние на образцы отжига выше температуры дегидратации борной кислоты, равной 185°C. В качестве объекта был отобран препарат из современных донных отложений Балтики, отличающийся сильно выраженной полосой поглощения.

ИК-спектры исходного (8) образца и после отжига (9) при температуре 320°C в течение 48 ч показаны на рис.3. Как видно из рисунка, интенсивность поглощения после отжига значительно уменьшилась, хотя концентрация бора, по данным анализа, не изменилась. Максимум поглощения при этом сместился в область 1420 см⁻¹, которая характерна для группы В-О-Si, где В связан с кремнием через кислород и находится в тройной координации (Noshiro Makoto, 1963).

Это свидетельствует об изменении после нагревания форм связи. Очевидно, в данном случае адсорбционные комплексы разрушаются, и бор, перейдя в катионную форму, связывается через кислород с кремнием или алюминием поверхности. Энергия связи В-О достаточно высокая, она составляет 119,3 против 89,3 ккал/моль для связи Si-O. В условиях повышенных температур не исключена также возможность диффузии В³⁺ по дислокациям решетки.

После проведения адсорбции на образце, который был подвергнут отжигу, максимум вновь смещается в область 1402 см⁻¹ (см. рис.3, ИК-спектр 10). Аналогичная картина изменения ИК-спектра после отжига получена для всех изучаемых нами структур иллита, монтмориллонита и каолинита.

Таким образом, наблюдаемая зависимость форм связи от температуры подчеркивает отсутствие изоморфного вхождения бора в тетраэдрические ячейки. Если бы оно имело место, то отжиг до температуры 320°C не дал бы изменений на ИК-спектре в указанной области.

О зависимости между содержанием бора в глинистых минералах и их структурой сообщалось во многих исследованиях (Fleet, 1965, Hingston, 1964, Г.Хардер, 1965). В них показано, что сорбционная способность иллита по сравнению с каолинитом и монтмориллонитом выше соответственно в 4-8 и 2-4 раза.

Стабикэн и Рой (Stubican, Roy, 1963) пытаются объяснить повышенное содержание бора в иллитах стабилизирующей ролью присутствующего в решетке компенсирующего катиона калия. В целом причины такой зависимости недостаточно понятны и объяснены.

При рассмотрении этого вопроса мы обратили внимание на тот факт, что для всех трех структур полоса поглощения, обусловленная присутствием бора, находится в одной и той же области (см. рис. 3), что указывает на идентичность форм связи бора с поверхностью иллита, монтмориллонита и каолинита. Но если формы связи одинаковы, то, по-видимому, наблюдаемый эффект можно попытаться объяснить различной дефектностью, характерной для этих структур.

Действительно, Порренга (Porrenga, 1967), изучая влияние дробления кристаллов на сорбцию бора, обнаружил, что деградированные слоистые силикаты фиксируют его сильнее и в больших количествах, чем хорошо окристаллизованные частицы тех же размеров.

Повышенная способность образцов иллита к накоплению бора по сравнению с каолиновыми и монтмориллонитовыми разновидностями отмечена также Е.П.Алкушиной и соавторами (1965), которыми установлено, что адсорбционная способность В из морской воды увеличивается для структур, сильнее разрушенных в коре выветривания.

Как отмечалось, в основе предполагаемых форм связи бора лежит дефектность поверхности глинистых минералов. Реакционноспособные сорбционные центры локализуются по местам разрыва связей Si-O , Al-O , на участках нестехиометрических замещений в структурных ячейках и т.д. И чем выше их концентрация, тем, следовательно, большее количество бора может связываться поверхностью. Все это подтверждает возможность объяснения сорбционного различия степенью несовершенства структур различного типа.

Бор в донных отложениях Балтийского моря

В заключение для оценки связи между содержанием бора и соленостью бассейна седиментации мы приведем результаты, полученные при изучении распределения бора в донных осадках на ранних стадиях седиментогенеза Балтийского моря, характеризующегося значительным различием солености в разных районах. В работе, выполненной совместно с А.И.Блажчишиным,

использованы пробы, отобранные из верхнего слоя (0-25 см) современных донных отложений с глубины 40-460 м на станциях, относительно равномерно расположенных по площади акватории и охватывающих районы с различной соленостью придонных вод. Образцы были предоставлены Атлантическим отделением Института океанологии АН СССР.

Как следует из данных табл.8, концентрация бора в образцах, отобранных на различных станциях, колеблется в пределах 0,0060-0,0190% при среднем значении 0,0115%. Характерно, что для станций с повышенной соленостью (№1-9) среднее содержание бора почти в 2 раза выше по сравнению с пробами более пресных станций (№ 26-30) — соответственно 0,0139 и 0,073%.

Представляло интерес сопоставить наши результаты с литературными данными. В табл. 9, взятой из работы Хардера (Harder, 1970), приведено содержание бора в современных морских отложениях. Как видно, среднее содержание бора в отложениях Балтийского моря согласуется с данными

Таблица 8

Содержание бора в донных отложениях Балтики

№ станции	Соленость, %	Концентрация В, Ч.Н.М.	Концентрация "эквивалентного В", Ч.Н.М.	№ станции	Соленость, %	Концентрация В, Ч.Н.М.	Концентрация "эквивалентного В", Ч.Н.М.
I458	I8	I58	568	I000	I2	I10	299
I466	I6	I60	398	783	I2	93	282
I443	I6	I29	436	I562	8	I10	246
I475	I6	I10	367	I542	I0-I2	I90	271
I469	I6	I37	410	I541	I0-I2	I34	287
I477	I2-I4	I50	368	I735	I0-II	I40	323
I264	I2-I4	I20	356	I753	-	80	I92
65	I2-I4	I23	394	I581	I0	90	I98
278	I3-I4	I60	521	I536	I0-II	I03	227
276	I2-I4	I10	297	738	I0-II	I00	216
362	I2-I4	I60	467	I520	8-9	68	I35
272	I2-I3	92	312	I532	I0	91	I90
266	I2-I3	94	292	I435	I0	60	I38
265	I0-I4	I38	435	I590	I0-II	68	I63
I003	I2-I3	I31	363	I596	I0	79	I66
				356	-	70	I27

табл. 9.

Вместе с тем необходимо отметить, что, как и в других работах, колебания величин накапливаемого бора в пробах довольно значительны. Это, по-видимому, — результат влияния на адсорбцию бора ряда факторов, на которые указывалось выше, таких, как концентрация H_2BO_3 в растворе, дисперсность, вид и количество растворенного органического вещества, скорость седиментации. В случае Балтийского моря скорость осадконакопления в верхнем голоцене изменяется от нескольких сантиметров до 100 см в 1000 лет.

Кроме того, большое значение имеет структура адсорбента. Из глинистых минералов основным накопителем является иллит, в то время как каолинит и монтмориллонит содержат значительно меньше бора. Поэтому для правильной оценки при использовании его как индикатора необходимо учитывать структурный состав образцов.

Таблица 9
Содержание бора в современных морских отложениях

Место отбора	Число анализов	Содержание бора, %	
		пределы	среднее
Тихий океан	384	0,0037-0,0198	0,0134
Атлантический океан	38	0,0044-0,0183	0,0130
Индийский океан	16	0,0050-0,0190	0,0120
	46	0,0044-0,0183	0,0115

Из-за особенностей минералогических провинций для Балтики характерно, что иллит в районах с высокой соленостью составляет только 50-55%, в то время как на станциях с малой соленостью — 65-75% (А.И.Блажчишин, М.А.Ратеев, М.Б.Хеппров, 1975).

Зависимость адсорбции бора от типа структуры, а при работе с природными объектами нелегко выделить чистую мономинеральную фракцию, затрудняет оценку полученных результатов. Поэтому Волкер и Прайс (Walker, Price, 1963), исходя из условия, что основным минералом, накапливающим бор, является иллит, предложили пересчитывать концентрацию бора по отношению к K_2O , который можно использовать как показатель содержания иллита, согласно формуле

$$\text{"эквивалентный бор"} = \frac{\text{определенный бор} \cdot 8,5}{\% K_2O}$$

Авторы считают "эквивалентный бор" иллитовой фракции размера менее 0,5 мкм наилучшей мерой палеосолености. По их данным, значение "эквивалентного бора" между 0,0300 и 0,0400% соответствует нормальным морским условиям.

С целью проверки предлагаемого метода нами было определено содержание калия в образцах и рассчитан "эквивалент бора". Результаты приведены в табл. 8. Как видно, значения "эквивалентного бора" колеблются от 0,0127 до 0,0568% при средней величине 0,0304%. Среднее содержание "эквивалентного бора" проб, отобранных на станциях с высокой соленостью, составляет 0,0380%, что соответствует морским условиям. В то же время аналогичная величина для станций с более низкой соленостью равна 0,0158%. При этом распределение "эквивалентного бора" по площади дна хорошо согласуется с соленостью и схемой течений (А.И.Блажчишин и соавторы, 1975).

Таким образом, как показали проведенные нами исследования образцов, содержание бора позволяет расчленять осадки с различной степенью солености. Причем наиболее эффективен в данном случае метод "эквивалентного бора".

ВЫВОДЫ

1. Изучена адсорбция бора иллитом из растворов состава морской воды и бидистиллята в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ М H_3BO_3 . Установлено увеличение фиксации бора с ростом концентрации сорбента и переходом от пресных к соленым средам.

2. Методом микроэлектрофореза измерен дзета-потенциал иллита, монтмориллонита и каолинита. Образцы всех трех структур в пресной среде имеют отрицательный поверхностный заряд. С увеличением концентрации солей в растворе он уменьшается, и при концентрации выше 0,2% движение частиц прекращается.

3. Исходя из представлений о роли электрокинетических явлений и связи между адсорбцией и знаком поверхностного заряда сорбента, объяснены различия накопления бора в морских и пресных условиях. В соленых средах, когда частицы не заряжены отрицательно, адсорбция ионов $B(OH)_4^-$ будет более предпочтительной по отношению к нейтральным, в которых глинистые минералы и борат-ионы одноименно заряжены и электростатически отталкиваются.

4. По результатам увеличения скорости электрофоретической подвижности с увеличением концентрации H_3BO_3 сделано предположение об активной роли в процессах адсорбции борат-ионов, а не молекул борной кислоты.

5. На основании полученных данных о легкопротекаемой десорбции бора после кратковременной адсорбции показано, что начальная, кинетически быстро протекаемая стадия адсорбции не приводит к образованию прочных связей.

6. Подтверждена высокая стабильность бора в природных образцах. Промывка горячей водой, а также обработка глин раствором маннита — эффективного десорбента в связи с образованием с молекулами H_3BO_3 прочных комплексных соединений — не вызывают заметного изменения начальной концентрации бора.

7. Проверена возможность диффузии бора путем проведения многоцикло-вых серий: адсорбция — отжиг. Концентрация увеличивается для монтмориллонита и каолинита последовательно от 1-й до 9-й серии и для иллита от 1-й до 6-й, составляя соответственно 0,1153, 0,0996 и 0,1672%. Следовательно, структуры глинистых минералов способны накапливать бор в значительно больших количествах, чем в природных условиях.

8. Изучены ИК-спектры иллита, монтмориллонита и каолинита, а также их модификаций, полученные после различных адсорбционных и температурных обработок. Установлена характерная полоса поглощения в области 1402 см^{-1} , присутствующая всем трем структурам. Анализ спектров до и после адсорбции, а также после отжига образцов, позволил высказать предположение о том, что появление ее обусловлено связями бора, фиксируемого в структуре глинистых минералов.

9. С учетом полученных и литературных данных рассмотрены возможные формы связи бора с частицами глин, исключая наличие изоморфного замещения Al или Si на B в тетраэдрах кремнекислородного мотива кристаллов. Предполагаются следующие формы связи:

- 1) присоединение отрицательных ионов $B(OH)_4^-$ к положительно заряженным центрам, локализованным на углах глинистых чешуек, по месту разрыва связей $Si-O$, $Al-O$;
- 2) анионный обмен поверхностных OH -групп и $B(OH)_4^-$;
- 3) реакция этерификации между протоном гидроксила по месту разрыва связей у атома кремния и OH -группой при атоме бора;
- 4) внедрение бора в условиях морского окружения в структуру аутигенных минералов в процессе кристаллизации нового количества вещества вокруг ядра частицы.

10. Изучено распределение бора в донных осадках на ранних стадиях седиментогенеза Балтийского моря. Концентрация бора в образцах, отобранных на различных станциях, колеблется в пределах 0,0060-0,0190% при среднем значении 0,0115%. Среднее содержание бора для станций с повышенной соленостью почти в 2 раза выше по сравнению с пробами более пресных станций и составляет соответственно 0,0139% и 0,0073%.

11. В выше приведенных образцах определено содержание калия и в пересчете на иллитовую фракцию рассчитан "эквивалентный бор". Значения "эквивалентного бора" колеблются от 0,127% до 0,0568% при средней величине 0,0304%, а среднее содержание в пробах станций высокой и низкой солености составляет соответственно 0,0380% и 0,0158%. Следовательно, содержание бора позволяет расчленять осадки с различной степенью солености.

ЛИТЕРАТУРА

- Акульшина Е.П., Петраков В.У., Симонова В.И. Бор в глинистых фракциях и гидрослоях мезозойских отложений лено-оленинского района и его значение для определения палеосолености. В сб.: Глины и глинистые минералы Сибири. М., 1965.
- Ахманова М.В. Применение ИК-спектров поглощения к исследованию структуры природных боратов. Ж. структур. химии, т.3, №1, 1962.
- Блажчиши А.И., Ратеев М.А., Хепров М.Б. Глинистые минералы и их локализация в верхнем слое современных осадков Балтийского моря, т.5. Вильнюс, 1975.
- Валяшко М.Г., Власова Е.В. К вопросу о состоянии бора в водных растворах по ИК-спектрам. Геохимия, №7, 1966.
- Власова Е.В., Валяшко М.Г. Инфракрасная спектроскопия водорастворимых форм бора. Ж. неорг. химии, т.11, вып.7, 1965.
- Григоров О.Н. Электрокинетические явления. Л., 1973.
- Каминская А.Б., Мерица Ю.П. Определение микроколичеств бора в горных породах. Л., 1965.
- Митрофанов Л.А., Кармин А.В., Суголобова К.Д., Руженцева Л.Я., Пиотровский К.Б. К вопросу о строении и гидrolитической стойкости полибордиметилсилоксанов с высоким содержанием бора. Ж. прикл. химии, т.42, 1969.
- Мищенко А.И. Исследование методом ИК-спектроскопии взаимодействия дибора с поверхностью некоторых окислов. Кинетика и катализ, т.15, №4, 1974.
- Немодрук А.А., Манолов Б.А. Аналитическая химия, т.1. Аналитическая химия бора и его соединений, М., 1973.
- Радионова М.А., Мун А.И., Маркина Т.И., Косенко Т.П. О формах соосаждения борат-ионов гидроокисями. Изв. АН КазССР, серия хим., №4, 1971.
- Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев, 1975.
- Хардер Г. Геохимия бора. М., 1965.

Brockamp O. Borfixierung in authigenen und detrit. Geochim. et Cosmochim. Acta, 1973, vol. 37, N 5.

Cody R.D. Adsorption and the reliability of trace elements as environment indicators for shales. J. Sedimentary Petrol., 1971, v. 41, N2.

Elton L.C., Ralf E.G. Boron fixation by illites. Clays and Clay Minerals., 1968, vol. 16.

Dewis F.J., Levinson A.A., Bajliss P. Boron - salinity - clay mineralogy relationships in modern deltas. Geochim. et Cosmochim. Acta, 1972, vol. 36, N 12.

Fleet M.E.L. Preliminary investigation into the sorption of boron by clay minerals. Clay Minerals, 1965, vol. 6.

Fredericson A.F., Reynolds R.C. Geochemical method of determining paleosalinity. Clays and Clay Minerals, 1960, vol. 5.

Goldschmidt V.M., Peters C. Zur Geochemie des Bors. Teil I u II. Akad. Wiss. Göttingen, Nachr., Mat.-Phys., 1932, Bd. 4, k. 1.

Goldberg E.D., Arrenius G.O.S. Chemistry of Pacific pelagic sediments. Geochim. et Cosmochim. Acta, 1958, vol. 13.

Harder H. Boron content of sediments as a tool in facies analysis. Sedimentary Geology, 1970, vol. 4.

Harder H. Einbau von Bor in detritische Tonminerale. Experimente zur Erklärung des Borgehaltes toniger Sedimente. Geochim. et Cosmochim. Acta, 1961, vol. 21.

Hingston F. Reactions between boron and clays. J. Aust. J. Soil. Res., 1964, vol. 2.

Kester D.A., Duedall I.W., Conners D.N., Pytkobicz R.M. Chemistry of Pacific pelagic sediments. Limnol. Oceanogr., 1967, vol. 12.

Kemp P.H. The Chemistry of Borates. Part 1. Borax Consolidated Ltd. L., 1956.

Landergren S. Contribution to the geochemistry of boron. Ark. Kemi. Min. Geol., 1945, vol. 19A.

Nies N.P., Campbell G.W. Bossou, Metallo-Boron Compounds and Boranes. Bosou, 1964.

Kommori O., Isamu Taguchi, Kimitaka Sato. Infrared Spectroscopic Identification of trace Amounts of Boron Nitride in the Residues Extracted from Steel. Transactions of the Japan Institute of Metals, 1971, vol. 12, N 2.

Noshiro Makoto. Determination of Boric Oxide in Borosilicate Glass with Infrared Absorption Spectroscopy. Reports of the Res. Asahi Glass Co., 1963, vol. 13, N 2.

Porrenga D.H. Influence of grinding and heating of layer silicates on boron sorption. Geochim. et Cosmochim. Acta, 1967, vol. 31.

Pravdič V. Surface Charge Characterization of sea sediments. Limnol. and Oceanogr., 1970, vol. 15, N 2.

Potter P.F., Shimp N.F., Witters F. Trace elements in marine and fresh-water argillaceous sediments. Geochim. et Cosmochim. Acta, 1963, vol. 27.

Robert C. Harris. Boron regulation in the world ocean. Nature, 1969, vol. 223, July 19.

Spears D.A. Boron content in relation to organic carbon and to paleosalinity in certain British Upper Carboniferous Sediments. Nature, 1966, vol. 209, N 8.

Stubican V., Roy R. Boron substitution in synthetic mica and clays. Am. Mineralogist, 1962, vol. 47.

Stubican V., Roy R. Isomorphous substitution and infrared spectra on the layer silicates. Amer. Mineralogist, 1961, vol. 46.

Stubican V., Roy R. Infra-red spectra of the layer structure silicates. Journ. Am. Cer. Soc., 1961, vol. 44.

Thiessen P.A. Wechselseitige Adsorption von Kolloiden. Zeit Electrochem., 1942, Bd. 48.

Wick M. Kunststoffe, Bd. 50. Berlin, 1960.

Walker C.T., Price N.B. Departure curves computing paleosalinity from boron in illites and shales. Am. Assoc. Petroleum Geologists Bull., 1963, vol. 47.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ АНОМАЛИЙ В ПОЧВАХ И БИОЛИТАХ (В РАЙОНЕ РАЗВИТИЯ БЕРИЛЛИЕНОСНЫХ МЕТАСОМАТИТОВ)

Общая характеристика района исследований и постановка проблемы

Одним из важнейших геохимических агентов в зоне гипергенеза является органическое вещество.

С целью анализа особенностей формирования аномалий в отдельных видах биолитов (бурый уголь, плейстоценовый погребенный торф различной степени разложения, современный торф и растительный покров) изучался один из объектов, где среди глубокометаморфизованных образований докембрия встречаются сформировавшиеся в условиях щелочного, натриевого метасоматоза породы, для которых характерна бериллиевая и редкоземельная минерализация.

В задачи экспериментов входило: 1) определение интенсивности выноса химических элементов из рудных компонентов и вмещающих пород; 2) изучение форм нахождения элементов в современном торфяно-почвенном горизонте; 3) оценка поглощающих свойств биолитов различного возраста в отношении бериллия.

Факты накопления бериллия в углях (иногда до 1% в золе) известны из многочисленных литературных источников.

Метасоматические тела — лейкофан, бастнезит, генгельвин — расположены на глубине 20–30 м под толщей плейстоценовых аллювиальных и водно-ледниковых песков и супесей. В геоморфологическом отношении район представляет собой озерно-аллювиальную равнину.

В пределах изучаемой территории встречаются многочисленные заболоченные участки. Они разделены очень пологими (с превышением 1,5–2 м над болотами) вытянутыми песчаными грядами. В зависимости от уровня грунтовых вод, с которым связаны довольно резкие изменения в почвенно-растительном покрове, здесь распространены дерново-подзолистые, глеевые и болотные почвы.

Нами выделено три типа ландшафтов:

1. Возвышенные участки, к которым приурочены сосновые боры — зеленые мошники, местами широко распространен папоротник, а также встречаются дуб и ольха.

2. Участки пологих склонов, характеризующиеся изменяющимся гидрологическим режимом в зависимости от сезонов года. Здесь развит сухой кочкарник. Наряду с сосной распространены береза, ольха, обнаружены отдельные экземпляры клена. Многие деревья имеют угнетенный вид, искривленные стволы, различные формы проявления заболеваний. Довольно много поваленных деревьев.

3. Наиболее пониженные участки, занимаемые болотами. Промежутки между кочками заполнены водой. Встречаются сосна, ольха, береза. Многие

деревья также угнетены.

Как показало измерение pH в верхнем торфяно-почвенном горизонте, здесь господствуют кислые и слабокислые условия среды. Величина pH изменяется в пределах 3,2-5,6.

Кристаллический фундамент на данном участке разбит серией разломов на отдельные блоки. Вдоль некоторых разломов расположены линзы неогеновых бурых углей, плейстоценовых торфов, озерных отложений с высоким содержанием органического вещества. С разломами в значительной степени связаны также палеоруслы рек. Вдоль них нами в биолитах обнаружены отдельные слабовыраженные аномалии бериллия, германия и других элементов. Среди последних большое внимание уделялось элементам, могущим быть спутниками бериллия.

Геохимия бериллия и сопутствующих элементов подробно охарактеризована в работах В.М. Гольдшмидта, А.Е. Ферсмана, А.А. Беуса, Л. Берноля и др. Как указывает Burnol (1974), в гранитоидах различного состава спутниками бериллия являются олово, литий, фтор, натрий, уран, свинец и цинк. Причем для эндогенных месторождений типа кислотной мобилизации характерны олово и литий, а для месторождений поздней переработки — уран, фтор, свинец, цинк.

Л.С. Галицким и Н.А. Викторовой (1968) в северо-западной части Украинского щита вокруг редкометалльных проявлений установлены четкие гидрогеохимические ореолы фтора, ниобия, марганца, олова.

О.С. Ключев и А.С. Голдин (1968) отмечают, что в условиях южной тайги над рудной зоной штокверкового типа бериллиевого оруденения в маломощном рыхлом покрове фиксируются ореолы рассеяния бериллия, лития, молибдена, олова, свинца, цинка, меди.

В табл. I приведены местные фоновые значения микроэлементов в коренных породах рассматриваемого региона по данным А.Б. Черняховского и А.М. Пап. Как следует из нее, малоизмененные диабазы, вмещающие указанные метасоматические тела, характеризуются низкими содержаниями V, Mn, Ti, Cr, Pb, Zr, Cu, Zn, Be, Ga, Sr и Ba по сравнению с кларками А.П. Виноградова (1962). В то же время в измененных диабазах и метасоматитах коэффициенты концентрации указывают на увеличение содержания V, Mn, Zn, Cu, Pb, Zr, Y, Yb, Be и Ba. Наибольший интерес представляет накопление бериллия и редкоземельных элементов. В связи с этим была поставлена цель изучить возможности использования ландшафтно-геохимических методов для поиска других аналогичных метасоматических тел на данном участке по содержанию бериллия и его спутников в различных компонентах ландшафта.

На содержание и ассоциацию элементов в исследуемых нами биолитах влияли: 1) удаленность их от источников сноса, 2) изменяющиеся гипергенные процессы и состав вмещающих пород, 3) постседиментационные процессы и др. Большую роль играет также удаленность барьера из источника сноса.

В пределах изученного района нами были выделены аномалии, связанные непосредственно с рудными телами, — первые десятки метров, выраженные

в современном рельефе; аномалии (Be, Ge и др.) в палеоруслах, формирующиеся в течение длительного времени, их размер — первые километры и, наконец, весь кристаллический массив фиксируется в аллювиальных отложениях примерно в пределах 30–40 км.

В результате влияния комплекса гипергенных факторов в течение кайнозоя менялось значение таких важнейших показателей, как pH и E_h . В

Таблица I

Фоновые содержания микроэлементов в диабазах и их метасоматитах, $I \cdot 10^{-4}\%$

Наименование разновидностей пород	Количество в пробах	Ni	V	Mn	Ti	Cr	Pt	Zr	Cu	Zn	Yb	Y	Fe	Ca	Sc	Be
Диабаз малоизмененный	45	240	50	680	3100	50	<10	25	10	<100	1	30	1	3	220	100
Диабаз амфиболитизированный	517	185 0,8	60 1,2	550 0,8	2500 0,8	40 0,8	<10	60 2,4	40 1,0	<100	1	30	1,7	2,6	100 0,4	170 1,7
Метасоматиты по диабазам	118	90 0,4	400 6,7	800 1,5	2000 0,6	30 0,6	20	95 3,8	44 1,4	100	2,5	30	20	3	150 0,7	185 1,8
Кларк по А. П. Виноградову		160	200	2000	9000	200	8	100	100	130	2	20	4	18	440	300

Примечание. Приведены данные по результатам приближенно-количественного анализа; в числителе — фоновые значения, в знаменателе — коэффициенты концентраций.

частности, слабокислые условия среды в мезо-кайнозойских корках выветривания и палеогеновых отложениях, формировавшихся в условиях, близких к субтропическим, сменялись вверх по разрезу по мере аридизации и похолодания климата щелочными условиями, что оказывало большое влияние на особенности миграции элементов.

В течение кайнозоя изменялись такие показатели литогенеза, как состав глинистых и железистых минералов, карбонатность, органическое вещество.

Типоморфная каолининовая ассоциация сменялась вверх по разрезу каолинит-бейделлитовой и монтмориллонитовой. В плейстоцене увеличивалась доля гидрослюд. На состав глинистых минералов в осадочной толще оказывали влияние также особенности размываемых кор выветривания и палеогеографических эпох, когда это имело место.

Помимо изменения емкости поглощения глинистые минералы характеризуются определенной избирательностью к сорбции и накоплению отдельных элементов. Например, согласно литературным данным, каолинит удерживает золото, монтмориллонит — большой круг элементов в виде легкосорбируе-

ных катионов Cu, Pb, Zn и др., гидроксида -- в 2 -- 4 раза интенсивнее по сравнению с вышеуказанными элементами сорбирует бор из раствора. Большое значение имеют генезис и степень окристаллизованности глинистых минералов. Как показали опыты Е.П.Акульшиной и др. (1967), Поррэнга (Porrenga, 1965), иллиты с сильно разрушенными структурами из кср выветривания сорбируют в 40 с лишним раз больше бора, чем хорошо окристаллизованные разности. Большую роль играет также эволюция железистых минералов. Для многих районов характерно наличие гематита и гидрогематита в палеоген-неогеновых отложениях, которые в плейстоцене уступают место гетиту и гидрогетиту. Образование окислов железа в слабощелочной среде ведет к тому, что они заряжены положительно и в результате становятся способными сорбировать многие комплексы металлов. Индикацией этого процесса часто являются повышенные содержания марганца.

Наряду с анализом геологического положения, палеогеографической обстановки, ассоциации элементов исключительно большое значение при интерпретации аномалий приобретает изучение форм нахождения элементов.

Изучение имеющегося материала по постседиментационным процессам показало, что уже на самых первых стадиях разложения торфа в современном торфянике из него выносятся медь, никель, железо, марганец, частично цинк. Судя по нашим данным, на стадии погребенных торфяников продолжается вынос из породы марганца, стронция, кобальта. Такое перераспределение отдельных элементов на стадиях диагенеза необходимо учитывать при изучении ореолов рассеяния и интерпретации аномалий.

По мере разложения органогенных пород часть элементов теряется, другая -- накапливается благодаря увеличению сорбционных свойств и образованию металлорганических комплексов. К последним элементам можно отнести медь. Согласно нашим данным, в золах бурых углей исследуемого района содержание меди в 5 раз выше, в золах других районов СССР, и основная часть ее находится в сорбированном состоянии.

Экспериментальные исследования по искусственному выветриванию изверженных и метаморфических пород

Для определения интенсивности выноса некоторых химических элементов из метасматитов и вмещающих их диабазов были поставлены опыты по искусственному разложению исследуемых проб 0,05 н. раствором H_2SO_4 по методу И.И.Гинзбурга и др. (1963).

Для проведения анализов в нашем распоряжении имелись следующие образцы:

ОБРАЗЕЦ № I. Метаморфическая порода^I. Состоит из амфиболов типа куммингтонита (преобладает), кварца, калишпатов, роговой обманки. Породы неравномерно карбонатизирована и серицитирована. В целом она может быть охарактеризована как измененный диабаз с лейкофаном. Средний раз-

^I Минералого-петрографический анализ этих пород был выполнен Г.Г.Доминиковским и Я.И.Аношко.

мер фракции после размола составлял 0,1-0,3 мм.

ОБРАЗЕЦ № 2. Метаморфизованный диабаз (кое-где видны реликты диабазовой структуры). Основную массу породы составляет плагиоклаз типа андезина (60-70%), присутствуют амфиболы, относящиеся скорее всего к арфедсониту (до 20-30%), единичные чешуйки мусковита, рудные минералы. Порода неравномерно карбонатизирована и ожелезнена. После размола преобладает фракция 0,01 мм.

ОБРАЗЕЦ № 3. Измененная метаморфическая порода. Состоит из плагиоклазов, кварца, куммингтонита, роговой обманки; калишпаты, ромбические пироксены. На отдельных участках обнаружен эпидот, образующий гнездовые скопления. Порода неравномерно ожелезнена, кое-где (пятнами) отмечаются глинистые минералы, по-видимому, монтмориллонитового состава. После размола преобладает средний размер фракции 0,05-0,1 мм.

В указанных пробах с помощью иммерсионного анализа были обнаружены единичные зерна лейкофанита. Он имеет следующие оптические характеристики: $N_g = 1,598$; $N_p = 1,571$; $N_g - N_p = 0,027$. Оптически отрицательный. $2V = 39^\circ$. Минерал встречен в виде таблитчатых, несколько вытянутых зерен светло-зеленовато-желтого цвета. Рентгенографические линии бериллиевых минералов не обнаружены.

ОБРАЗЕЦ № 4. Диабаз, аналогичный образцу 5, отобран из той же скважины, несколько затронутый процессами выветривания. Преобладающий размер зерен после размола 0,07 - 0,15 мм.

ОБРАЗЕЦ № 5. Не измененный процессами метаморфизма диабаз. После размола средний размер частиц 0,05 - 0,25 мм.

Известно, что большинство бериллиевых минералов (берилл, хризоберилл, фенакит) весьма устойчивы по отношению к агентам химического выветривания. Они в основном подвергаются механическому разрушению, мигрируя в процессе эрозии с обломочным материалом. Гораздо легче химическому изменению в условиях земной поверхности подвергаются минералы группы гельвина-даналита и отдельные щелочные алмосиликаты бериллия (лейкофан и др.). Некоторые факторы могут ускорять процессы разложения минералов. Например, ион $[SO_4]^{2-}$, образовавшийся за счет окисления сульфидов грейзеновых и гидротермально-пневматолитических месторождений Be, воздействует в водных растворах на флюорит. При этом выделяется HF, которая активно растворяет окружающие силикаты и минералы бериллия, способствуя его переходу в раствор.

Содержание бериллия в породе и кислотных вытяжках определялось по методике Л.Г. Каменцовой и И.А. Столяровой (1963). Метод применим для определения содержания Be от 0,001 до 1% в рудах и породах.

Количество цинка, меди, марганца анализировалось по методикам Г.Я. Ринькиса (1963), М.М. Сочевановой (1969). Кроме того, методом полуколичественного анализа было установлено содержание лантана, иттербия, иттрия в этих породах (табл. 2). В таблице приводится также содержание фтора, который определялся химически по методике Г.Е. Курильчиковой (1970). Сравнение с данными табл. 1 показало, что метасоматиты значитель-

но отличаются по количеству приведенных элементов от вмещающих их неизмененных диабазов.

Длительность воздействия раствора кислоты на породу от I суток до месяца. В конические колбы с притертыми пробками помещали по I-2 г порошка породы и по 100 мл 0,05 н. раствора серной кислоты, встряхивали 30 мин, выдерживали в течение I, 2, 3, 4, 5 суток и I месяца. Затем отфильтровывали в мерные колбы и в фильтрате определяли содержание Be, Zn, Cu, Mn колориметрическим методом.

В пробах I, 2, 3 наблюдается зависимость выноса бериллия из пород от длительности воздействия 0,05 н. раствора H_2SO_4 (табл. 3, рис. I). В образце I отмечается постепенное увеличение выноса бериллия от I,75% в

Таблица 2

Валовое содержание бериллия и коземельных элементов, фтора в исследуемых породах, %

№ образца	Порода	Be	La	Yb	Y	F
I	Метасоматит	0,1370	0,0400	0,0010	0,0300	1,35
2	"	0,2133	0,1000	0,0020	0,1000	1,54
3	"	0,8251	0,3000	0,0040	0,3000	1,62
4	Диабаз слегка выветрелый	0,0009	0,0100	0,0001	0,0010	0,06
5	Диабаз неизменный	0,0007	0,0100	0,0002	0,0010	0,05

первые сутки до 29,19% через 38 суток, в образце 2 — от 2,15% до 32,81% от валового содержания. В образце 3, где валовое содержание Be составляет 0,8251%, процент выноса его значительно ниже, чем в первых двух образцах. Возможно, это связано с различным минералогическим составом проб и другой формой нахождения бериллия. В образцах I, 2 был обнаружен лейкофанит, который, как отмечалось выше, легче подвергается химическому выветриванию, чем другие минералы бериллия; соответственно и процент выноса Be в них, по-видимому, из-за этого выше, чем в образце 3. В образцах 4, 5 не наблюдается резкого увеличения количества Be. Содержание его в вытяжке после 38 суток падает до следов. Вероятно, при длительном стоянии происходит осаждение бериллия из раствора и в результате понижается его концентрация в фильтрате.

Аналогично бериллию происходит и вынос марганца. В образцах I, 2 его содержание увеличивается в зависимости от длительности воздействия раствора серной кислоты (табл. 4). При разложении неизмененных образцов диабазов, а также образца 3 (метасоматита) (табл. 5) концентрация марганца в вытяжке изменялась мало.

Вынос цинка и меди из исследуемых проб возрастал в период до трех суток, а затем не изменялся в течение 4 и 5 суток. Опыт по извлечению

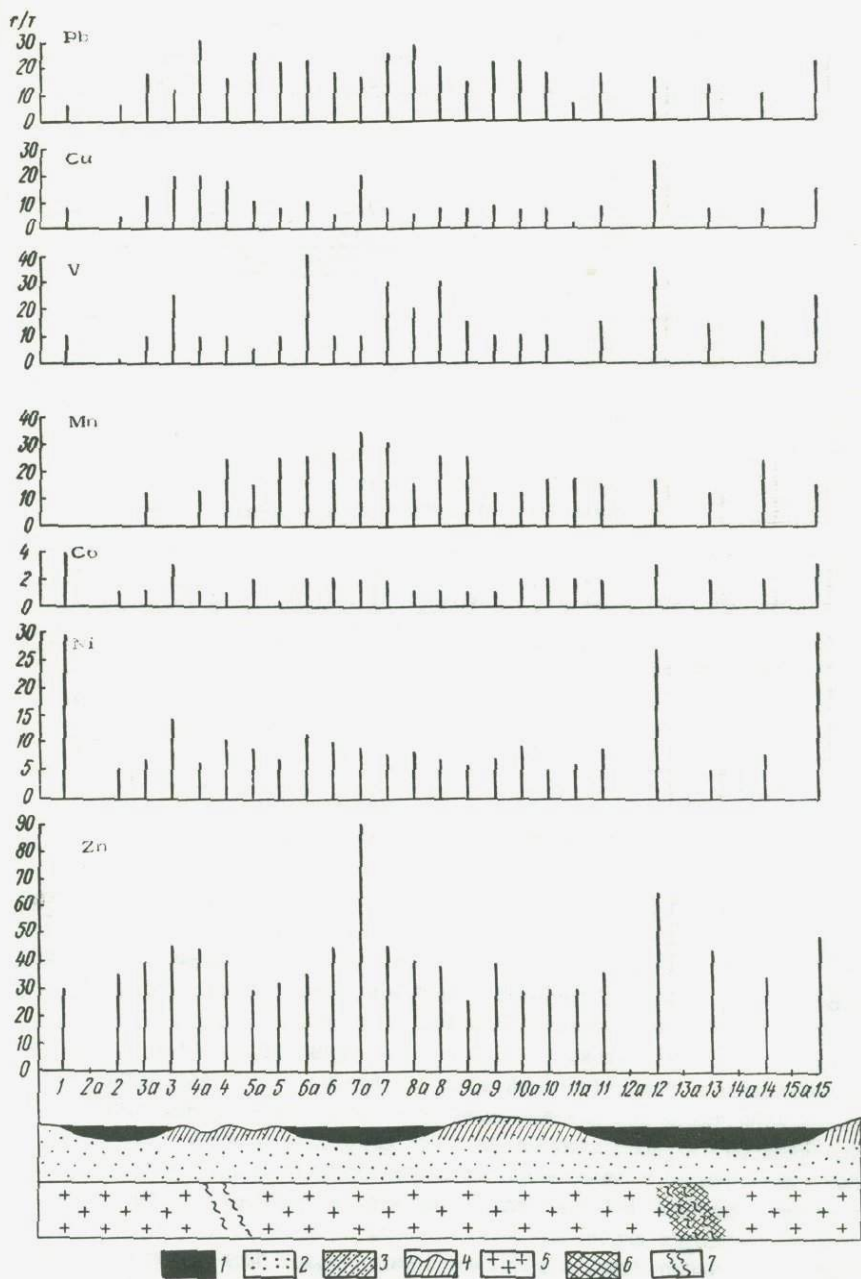


Рис.У-1. Распределение свинца, меди, ванадия, марганца, кобальта, никеля, цинка в торфяно-песчаном покрове: 1 - торф; 2 - песок; 3 - гумусированный песок; 4 - кочкарник; 5 - породы кристаллического фундамента; 6 - рудноносные метасоматиты; 7 - зона милонитизации и катаклаза

этих элементов длился 5 суток.

Максимальная концентрация цинка в вытяжках из метасоматитов достигает 0,0266% для образца I, что в 4-5 раз превышает его среднее содержание

Таблица 3

Содержание Be в породах и вытяжках, %

№ образца	Порода	Валовое содержание Be, %	0,05 н. солянокислая вытяжка					
			Длительность воздействия, сутки					
			I	2	3	4	5	38
1	Метасоматит	0,1370	0,0024	0,0027	0,0034	0,0049	0,0077	0,0400
2	"	0,2133	0,0046	0,0215	0,0322	0,0564	0,0665	0,0700
3	"	0,8251	0,0055	0,0179	0,0183	0,0311	0,0401	0,0530
4	Диабаз слегка выветрелый	0,0009	0,0003	0,0003	0,0003	0,0004	0,0008	0,00004
5	Диабаз неизменный	0,0007	0,0003	0,0004	0,0004	следы	следы	следы

№ образца	Порода	Вывод из пород					
		Длительность воздействия, сутки					
		I	2	3	4	5	38
1	Метасоматит	1,75	1,97	2,48	3,57	5,62	29,19
2	"	2,15	10,00	15,09	26,44	31,17	32,81
3	"	0,66	2,16	2,21	3,76	4,86	6,42
4	Диабаз слегка выветрелый	33,33	33,3	33,3	44,4	88,88	-
5	Диабаз неизменный	42,85	57,14	57,14	-	-	-

жание в горных породах, 0,0176% для образца 2, 0,0262% для образца 3.

Содержание цинка в вытяжках из образцов 4,5 равняется $5,8 \cdot 10^{-3}\%$, что близко к кларку для этих пород. Количество меди в вытяжках из всех исследуемых проб ниже среднего содержания в земной коре ($Cu-5,7 \cdot 10^{-3}\%$ по Виноградову) в 5-6 раз (табл. 4).

Проведенные исследования показали, что, несмотря на более полный вынос бериллия в процентном отношении из диабазов, его абсолютное содержание в вытяжках составляет величину на два порядка меньшую, чем из метасоматитов. Из последних за 38 суток с помощью 0,05 н. раствора H_2SO_4 было извлечено 32% валового количества бериллия. Из метасоматитов выносятся примерно в 5 раз больше цинка и в 10-20 раз больше марганца, чем из вмещающих диабазов. В связи с этим повышенное содержание указанных элементов во вторичных ореолах рассеяния может быть индикатором скрытых метасоматических тел. Однако для меди такой закономерности установить не удалось.

Использование ландшафтно-геохимических методов
для поисков погребенных метасоматических тел с редко-
метальной минерализацией

Перед нами стояла задача оценить возможности ландшафтно-геохимических поисков редкометальной минерализации в изучаемом районе в связи с гораздо более низкой стоимостью последних по сравнению с поисковыми работами методом бурения. По данным А.Л.Ковалевского (1975), биогеохимические поиски в зависимости от мощности покрова дают экономию в 20-100 раз.

Как отмечалось выше, в рассматриваемом районе породы фундамента залегают на глубине от 17 до 30 м. Покров сложен мелко- и среднезернистыми песками и супесями аллювиального, водно-ледникового и озерного генезиса. В некоторых случаях на коренных породах встречаются остатки размытых кор выветривания.

Напомним, что в геоморфологическом отношении район представляет собой озерно-аллювиальную равнину с многочисленными заболоченными участками, разделенными очень пологими (с превышением 1,5-2 м над болотами) вытянутыми песчаными грядами. В зависимости от уровня грунтовых вод, с которым связаны довольно резкие изменения в почвенно-растительном покрове, здесь распространены дерново-подзолистые, глеевые и болотные почвы. Во влажные периоды весь ландшафт становится гидроморфным.

Интервалы между точками отбора составили 10 и 20, на флангах вне рудной зоны — 40 м. Опробовались кора сосны, ветки ольхи, черничник, торф, почвенные горизонты (А и В). Пробы озолялись и исследовались по стандартной методике. Из почв отсеивалась фракция 0,1 мм. Цинк, медь, бериллий и фтор определялись химическими методами. Бериллий определялся также параллельно спектральным методом, с помощью которого было изучено содержание ряда других элементов.

Полученные результаты позволили сделать следующие выводы:

Бериллий и редкие земли обнаружены в золе ольхи и торфяно-почвенного горизонта в очень низких количествах (0,0001%). Во многих пробах они находятся в пределах ниже чувствительности метода. Однако одновременное присутствие бериллия и редких земель в параллельных пробах растительности и почвы позволяет предположить их связь с зонами рудоносных метасоматитов.

Более контрастные ореолы образуют такие спутники бериллиевого ореоления, как цинк, медь и др. На рис. 1 показана часть профиля. Однако ореолы указанных элементов в ряде случаев более обширны и их концентрации в большей степени зависят от локальных ландшафтно-геохимических условий.

Фтор обнаружен только в торфяных породах в низких концентрациях (следы - 0,001%). Однако в данном районе он встречается в повышенных концентрациях в подземных водах.

Литгеохимическая съемка по почвенному горизонту В оказалась неэф-

Митчел (Mitchell, 1972), малые элементы в почвах находятся: 1) в растворенном виде в форме простых и комбинированных ионов; в этом случае они могут быть извлечены из почвы водной экстракцией; 2) в виде легко вступающих в процессы обмена ионов, которые входят в состав органических или неорганических ионсоменных комплексов; в этом случае их можно экстрагировать нейтральными растворами солей, таких, как ацетат аммония; 3) в виде более прочно связанных ионов, входящих в состав ионообменных комплексов; их можно экстрагировать разбавленной уксусной кислотой или комплексообразующим реагентом, таким, как ЭДТА; 4) в виде нерастворимых органических или органо-минеральных комплексов; их можно экстрагировать ЭДТА; 5) в виде соосажденных на окислах или других нерастворимых солях ионов; они экстрагируются сильно действующими экстрагентами, такими, как кислый раствор оксалата аммония; 6) в виде ионов, входящих в состав вторичных минералов.

Таким образом, в настоящее время широко применяются различные вытяжки (водные, кислотные, щелочные, комплексообразователи), анализируются металлоорганические комплексы гуматов и фульватов, выделяемых из почвенных горизонтов, гипергенные новообразования железа, марганца и других элементов.

Выбор вытяжки зависит от конкретных элементов, типа отдельного месторождения и формы нахождения элемента, характерной для данной физико-географической и литофациальной обстановки. Например, согласно данным Г.А. Вострокнутова и Ю.Н. Юшкова (1972), полученных для медноколчеданных месторождений Среднего Урала, наилучшим реагентом для экстракции меди, цинка и кобальта является соляная кислота, для мышьяка — серная, для свинца — уксусная.

Нами использовалась следующая методика анализа солянокислой вытяжки: образцы растирались и просеивались через сито 0,25 мм. Навеска 10 г абсолютно сухой породы смешивалась с 25 мл 0,01 н. HCl. Смесь взбалтывалась в течение 30 мин и отфильтровывалась. В полученном фильтрате определялось содержание микроэлементов колориметрически и с помощью полярографического анализа. Результаты анализа содержания Zn, Ni, Co, Mn, а также Fe в солянокислых вытяжках показаны на рис. 2. Как видно из рисунка, более высокие концентрации Ni и Zn отмечаются над рудным телом. Кривые распределения Co, Mn и Fe в силу ландшафтно-геохимических особенностей характеризуются несколькими пиками, затрудняющими точное установление местоположения погребенного метасоматита.

Значительно увеличить глубинность геохимических методов при опробовании покровных отложений позволяет также анализ металлов, входящих в органические соединения.

Нами определялось содержание Zn, V, Pb, Ni, Cu и Co в гуматах торфов и торфяно-болотных почв. Гуматы выделялись обработкой породы 0,1 M раствором пиррофосфата натрия в течение 3 ч при комнатной температуре. Органические соединения, перешедшие в раствор, фильтровались. Определение углерода проводилось по методу Л.В. Антроповой (1975). Микроэле-

менты определялись полярографически. Для исключения погрешностей неполного выделения гуматов в пробах содержание микроэлементов относили к количеству углерода в определенном объеме ($Me/C_{орг} \cdot 100$). Некоторые элементы (Be, As, Sb, Ga, W, Bi, Ag, Mo, Sn) были определены в ВИТРе со спектральным окончанием анализа путем соосаждения пирофосфатной вы-

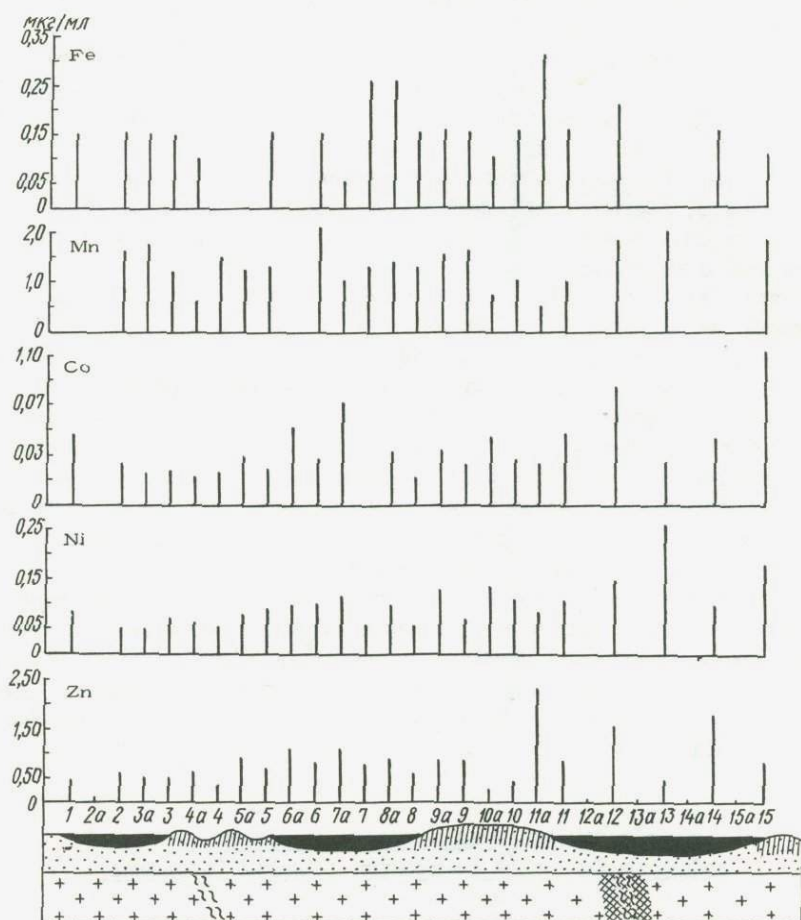


Рис.У-2. Содержание железа, марганца, кобальта, никеля, цинка в 3%-ной НС1-вытяжке из образцов торфяно-почвенного горизонта. Обозначения те же, что на рис. У-1

тяжки с сульфидом кадмия. Кроме того, часть образцов была послана в Центральную лабораторию УГ при СМ ЭССР, где они анализировались полярографическим методом¹. Разные методики исследований в указанных лабораториях

¹ Авторы выражают благодарность Л.В.Антроповой, М.Ф.Гаран и В.Р.Бенсману за помощь при определении некоторых элементов.

риях дали различные результаты по абсолютному содержанию $Me/C_{орг}\%$. Однако наиболее повышенные значения во всех случаях совпадают с проекцией зоны метасоматитов на древнюю эрозионную поверхность. Анализ распределения металлов в органических комплексах торфов и почв показал следующее.

Бериллий обнаружен в четырех пробах, в точках, близких к тем, где он также находится в растениях (рис. 3).

В районе предполагаемого выхода зоны рудоносных метасоматитов на древнюю эрозионную поверхность выявлены четкие пики в распределении цинка, кобальта, свинца, ванадия, меди (рис. 4), олова, молибдена и сурьмы (рис. 5). Однако следует отметить, что кривые распределения меди, олова, молибдена, сурьмы характеризуются несколькими пиками, которые, возможно, связаны с ландшафтными условиями и особенностями эндогенного ореола. Элементы с органическим веществом почв и биолитов преимущественно закрепляются в виде гуматов и фульватов.

Многими исследователями установлена способность гумуса образовывать комплексы с рядом металлов — Zn, Cu, Ni, Co, Pb, Be и т.д. Однако эта способность, очевидно, значительно зависит от структуры и свойств органического материала. Так как гуминовые и фульвовые кислоты несколько различаются по структуре и по свойствам, то способность образовывать комплексы с металлами у них будет различна. Нами на основании отдельного изучения гуматов и фульватов из торфяно-почвенного покрова в районе исследований было установлено, что комплексы с цинком преимущественно образуют гуминовые кислоты (рис. 6). Комплексообразующая способность фульвокислот с этим элементом значительно ниже.

Проведенная работа показывает эффективность ландшафтно-геохимических исследований, в частности с применением метода изучения металлоорганических комплексов, в условиях глубоководного фундамента для картирования зон гидротермальной проработки пород и поиска месторождений полезных ископаемых. В связи с этим целесообразны также дальнейшие опытно-методические исследования в целях совершенствования ландшафтно-геохимических методов поисков.

Экспериментальная работа по изучению роли процессов сорбции в накоплении бериллия биолитами

Известно, что угли в ряде случаев способны накапливать значительные содержания бериллия — до 0,1% в углях Центральной Европы и Англии и до 0,1–1,0% (в золе) в Северной Дакоте (США). Причем устанавливается связь бериллия с органической, а не минеральной (зольной) частью углей (Stadnichenko, Zubovic, Sheffy, 1961).

С целью изучения способностей отдельных видов биолитов сорбировать бериллий нами были поставлены опыты по воздействию бериллийсодержащих растворов на породы с различной степенью гумусированности. Для экспериментов был взят образец неогенового бурого угля и два образца плейс-

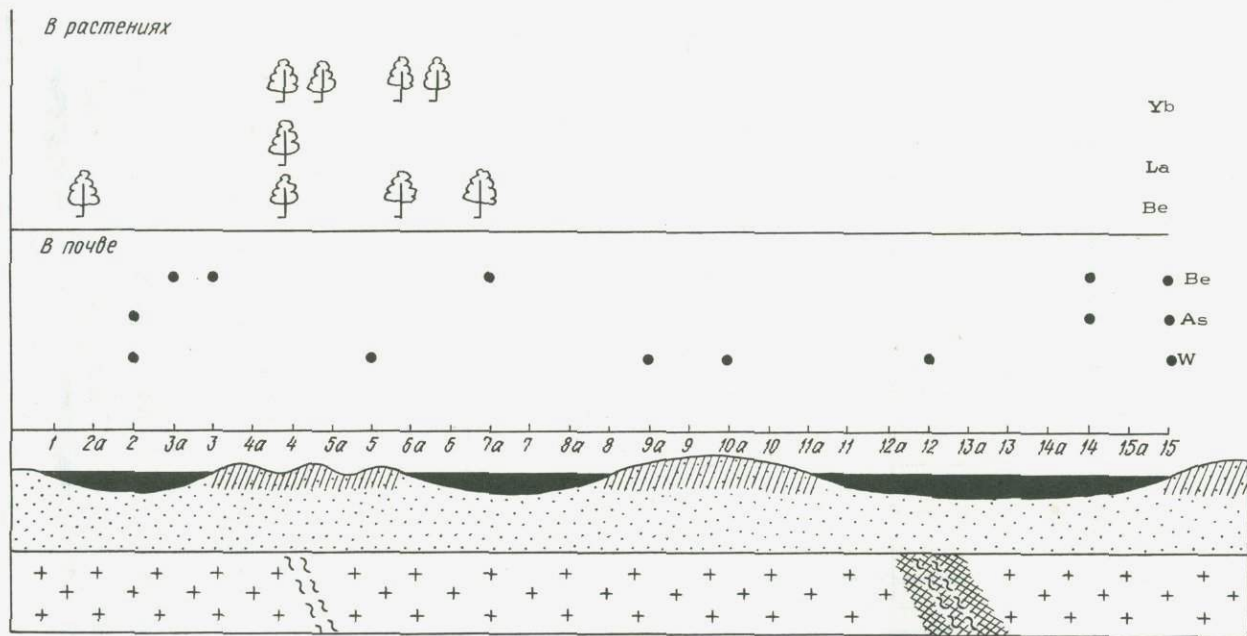


Рис.У-3. Расположение на профиле деревьев и точек опробования торфяно-почвенного горизонта, в которых были обнаружены редкие земли, бериллий, мышьяк, вольфрам. Обозначения те же, что на рис.У-1

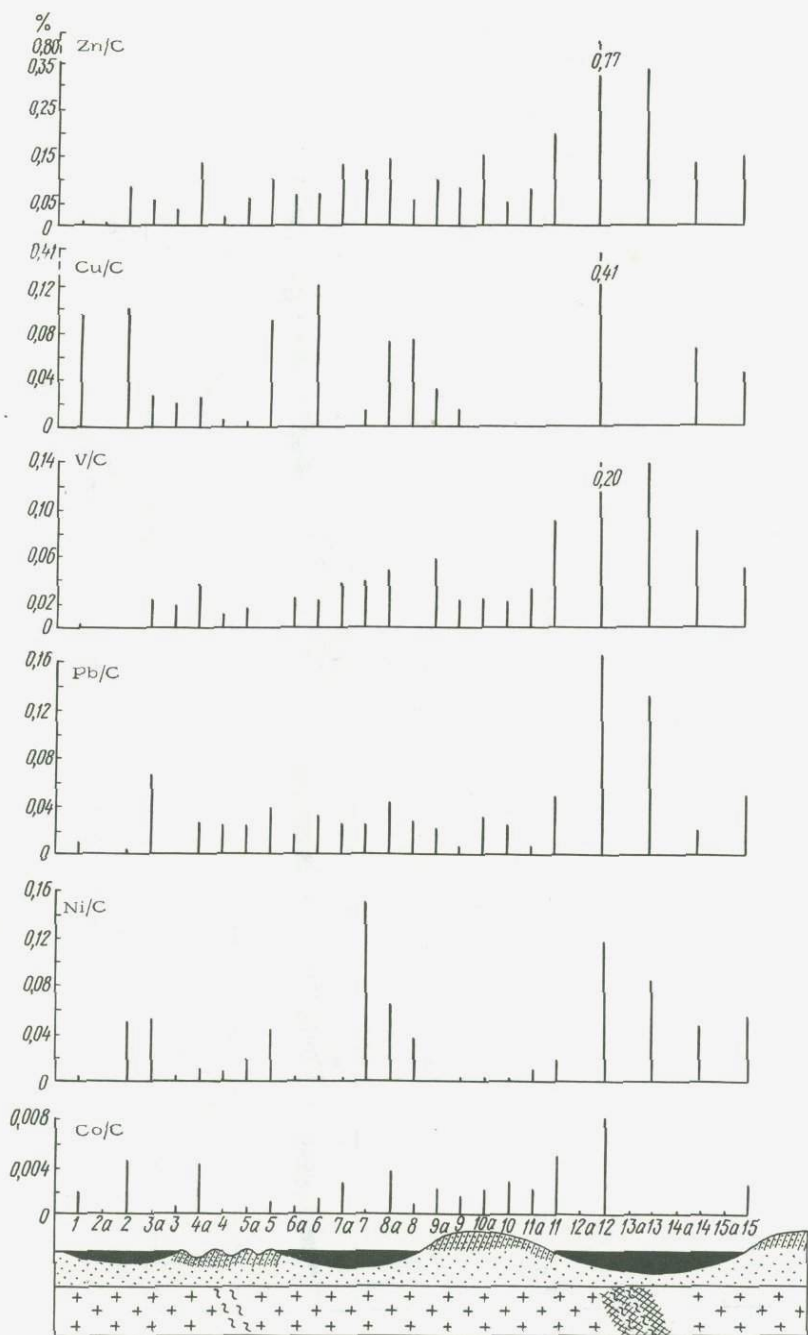


Рис.У-4. Содержание цинка, меди, ванадия, свинца, никеля, кобальта в металлорганическом комплексе в торфяно-почвенном покрове. Обозначения те же, что на рис. У-1

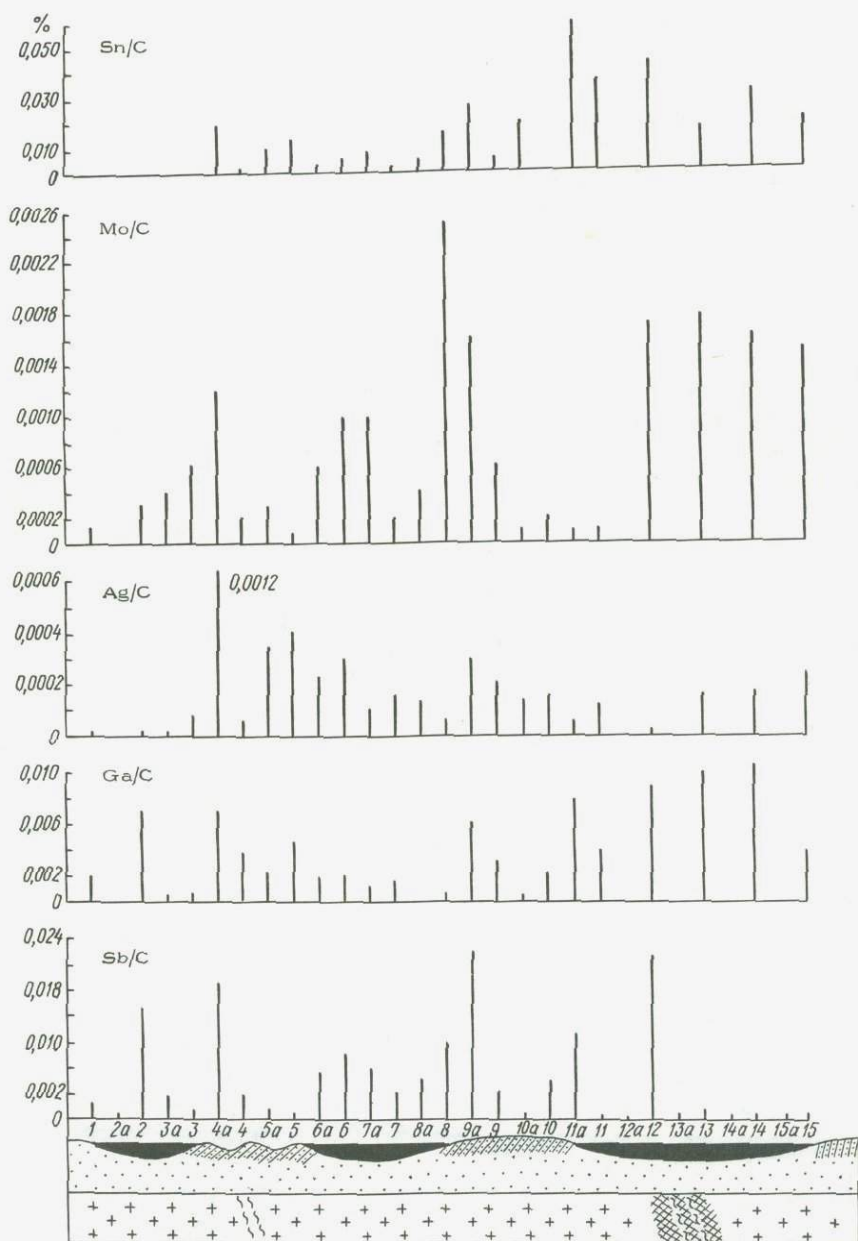


Рис.У-5. Содержание олова, молибдена, серебра, галлия, сурьмы в металлоорганическом комплексе в торфяно-почвенном покрове. Обозначения те же, что на рис. У-1

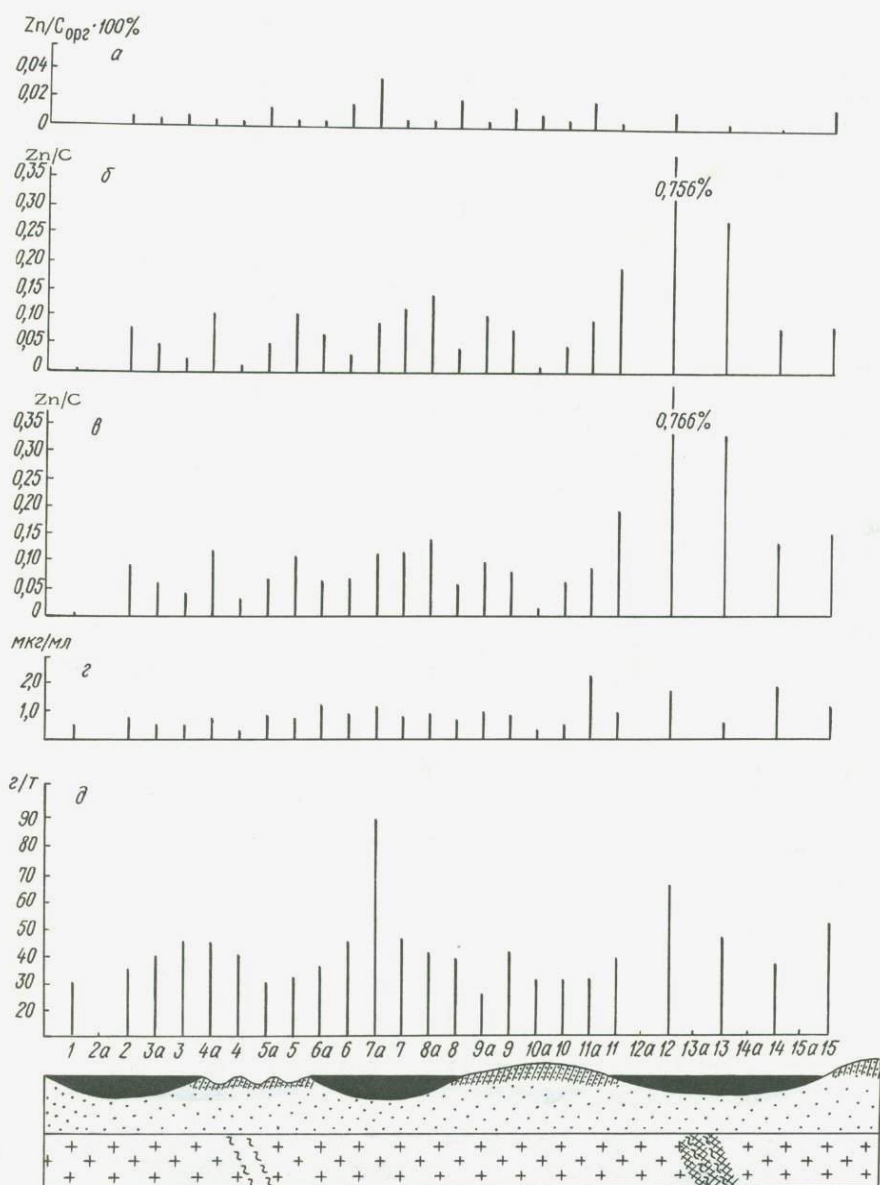


Рис. У-6. Формы нахождения цинка в породах торфяно-почвенного покрова: а - содержание цинка в фульвокислотах; б - содержание цинка в гуминовых кислотах; в - содержание цинка в гуматах; г - содержание цинка в НС1-вытяжке; д - содержание цинка в породе. Остальные обозначения те же, что на рис. У-1

топенного погребенного торфа. Образец угля бурый, рыхлый, с землистым изломом, темно-коричневого с зеленоватым оттенком цвета.

По описанию Л.Ф.Ажгиревич (личное сообщение), он относится к дюрено-клареновому типу с фюзенизированными и липоидными компонентами. Минеральных включений немного. Это мелкие обломки кварца (алевроитовой фракции) и глинистое вещество. Встречается доплерит. Углеобразующими являются гелифицированное вещество, дезинтегрированное до состояния основной массы, и обрывки гелифицированных тканей, преимущественно хвойных растений. Из единичных компонентов можно отметить оболочки семян растений, а также склероции разрушающих древесину грибов и т.д. Можно предположить, что изучаемый образец сформировался в условиях обводненного, периодически проточного болота.

Оба образца погребенного торфа имеют росс-вюрмский возраст (~125 тыс. лет). Образец ДР-73-I-7 характеризуется коричневой окраской, степень разложения 25%, по составу растительных остатков относится к гипновому торфу (гипновые мхи 75-80%, вахта 10 и осоки 10-15%). Образец ДР-73-I-10 обладает темной, почти черной окраской, степень разложения 45% и выше, по типу — древесный, основной компонент — кора сосны.

Валовое содержание Ve в образцах составляло в буром угле (в $10^{-3}\%$) — 0,17, коричневом гипновом торфе — 0,10 и черном древесном торфе — 0,07. Содержание $C_{орг}$ в буром угле равнялось 33,7%, в черном торфе — 31,35 и в коричневом 35,3%.

В процессе выполнения экспериментов изучались особенности поглощения бериллия биолитами в статических условиях, исследовались процессы сорбции бериллия в динамических условиях, анализировались особенности распределения поглощенного бериллия между гуминовыми и фульвокислотами.

Опыт I (в статических условиях). Кратко методика эксперимента в статических условиях заключалась в следующем. Образцы бурого угля, гипнового и древесного торфа просушивались и просеивались через сито 0,25 мм. Навески пород в 1 г помещались в колбы и заливались 250 мл раствора азотнокислого бериллия с содержанием $1 \cdot 10^{-2}$ г/л бериллия. Содержимое колб взбалтывалось в течение 2 ч. Полученная суспензия отстаивалась до получения прозрачного раствора. После этого в растворе, находившемся в контакте с биолитами, определялось содержание бериллия. Количество бериллия, поглощенного 1 г породы, устанавливалось по разности между содержанием его в исходном и равновесном растворах.

Бурым углем было поглощено $2,68 \cdot 10^{-3}$ г бериллия (на 1 г абсолютно сухой породы), коричневым гипновым торфом — $1,45 \cdot 10^{-3}$, черным древесным торфом — $1,61 \cdot 10^{-3}$ г.

Таким образом, количество поглощенного из раствора бериллия биолитами, по данным опыта, в статических условиях уменьшается от бурого угля к гипновому торфу: бурый уголь — торф древесный — торф гипновый (разница между количеством поглощенного бериллия древесным и гипновым торфами незначительна).

Опыт 2 (в динамических условиях). При постановке этого опыта были созданы условия, которые воспроизводили бы процесс сорбции бериллия из растворов, просачивающихся через породу. Для этого использована система из 3 колонок по типу применяемых в адсорбционной хроматографии.

Образцы пород были просушены, растерты и просеяны через сито 0,25 мм и помещены в колонки.

В хроматографии, как правило, выбирает колонки таких размеров, чтобы адсорбент образовывал столбик, отношение диаметра которого к высоте составляло 1:5; 1:10; 1:20 (чаще всего 1:10). Чтобы обеспечить более близкие поверхности соприкосновения жидкой и твердой фаз во всех трех колонках (в буром угле, коричневом гипновом и черном древесном торфах),

Таблица 6

Поглощение бериллия биолитами по данным опытов с проточной жидкостью (в динамических условиях)

Порода, место отбора, № разреза и образца	Абсолютно сухая навеска, г	Объем раствора, прошедшего через колонки с биолитами, мл	Количество поглощенного бериллия, $\mu \cdot 10^{-5}$ г			рН раствора	
			всей навеской из всего раствора	I г породы в пересчете на весь раствор	I г породы в пересчете на I литр раствора	Начальное	Конечное
Бурый уголь, Житковичи, скв. 267, обр. 4, гл. 29, 8-30, 3 м	14,9262	410	1,78	0,12	0,29	7,43	7,54
Коричневый гипновый торф, Дорошевичи, ДР-73-1, обр. 7, гл. 5, 00-5, 10 м	6,2326	14122	69,20	11,10	0,79	2,7	5,83
Черный древесный торф, Дорошевичи, ДР-73-1, обр. 10, гл. 6, 60-6, 70 м	9,4165	7052	35,4	3,76	0,53	4,08	4,75

Высота столбиков пород бралась одинаковой (10 см при диаметре колонок 1 см).

Количественное содержание бериллия определялось фотометрическим методом с бериллоном II после экстракционного отделения бериллия в виде ацетилацетоната (Л.Г. Каменцова и И.А. Столярова, 1963). Сущность метода заключается в следующем.

В щелочном растворе бериллон имеет фиолетовый цвет и образует с бериллием соединение сине-фиолетового цвета. Бериллий отделяется от сопутствующих элементов экстрагированием ацетилацетоната его четыреххлористым углеродом в присутствии комплексообразователя трилона Б при рН 6 - 8.

Опыт длился 2752 ч. Установлено, что за это время в результате про-

тока бериллийсодержащих растворов через уголь было поглощено $0,12 \cdot 10^{-5}$ г бериллия (на 1 г абсолютно сухой породы), через гипновый торф — $11 \cdot 10^{-5}$, через древесный торф — $3,76 \cdot 10^{-5}$ г.

Для того чтобы сопоставить количество бериллия, поглощенного бурым углем, торфами гипновым и древесным, учитывая, что через них прошли различные объемы раствора, мы сочли целесообразным рассчитать, сколько бериллия поглощается 1 г абсолютно сухой породы при прохождении через нее 1000 мл раствора. Полученные результаты представлены в табл. 6.

Следующий этап нашей работы — определение удельного веса обменно-адсорбированных форм бериллия в общем балансе поглощения его породами. С этой целью образцы после насыщения их бериллием в течение 2752 ч обрабатывались 1 н. раствором уксуснокислого натрия (вытеснялись адсорбированные формы). В буром угле не обнаружены адсорбированные формы этого элемента. Весь поглощенный бериллий связался прочно, по всей вероятности в виде металлорганических комплексов.

Торф адсорбирует лишь небольшую часть катионов бериллия, составляющую 1,86% от всего поглощенного бериллия для гипнового торфа и 2,95% для древесного. Остальная часть поглощенного бериллия, т.е. 98,14% в гипновом и 97,05% в древесном, как и в буром угле, связана с органическим веществом.

Опыт 3. Следующий этап нашей работы заключался в том, чтобы рассмотреть распределение Be в гуматах углей и торфов до и после насыщения их этим элементом (динамические условия).

Гуматы выделялись смесью 0,1 М пирофосфата натрия и 0,1 н. гидроксида натрия с pH около 13. Последняя величина имеет определяющее значение, поскольку по мере ее увеличения выход рассматриваемых кислот возрастает (Б.Ф. Мицкевич и др. 1975).

Породы обрабатывали трижды указанным реагентом (соотношение породы : жидкость = 1:50) и перемешивались до смачивания осадка. Образцы оставляли на ночь, затем (через 18 ч) фильтровали через фильтр "синяя лента". Из растворов гуматов отбирали алиquotы (алиquota I — для определения в ней Be; алиquota II — для разделения гуминовых и фульвовых кислот) в зависимости от количества полученного гуматного раствора (от 100 до 300 мл). Алиquotу I помещали в термостойкий стакан, добавляли смесь серной и хлорной кислот (1:1) и упаривали на плитке до состояния влажных солей. Затем осадки растворяли в воде и полученные растворы доводили до объема 50 мл. В зависимости от концентрации бериллия отбирали из этого объема алиquotу III, в которых определялись содержания бериллия по методу Л.Г. Каменцовой и И.А. Столяровой (1963).

Расчет содержания Be в гуматах проводился (в %) по формуле:

$$Be = \frac{a \cdot v \cdot c}{H} \cdot 100\%$$

где a — содержание Be, найденное по калибровочной кривой, г; v — коэффициент пересчета, равный отношению объема раствора влажных солей к алиquote III; c — коэффициент пересчета, равный отношению общего объема

гуматного раствора (мл) к аликвоте I (мл); Н - воздушно-сухая навеска.

Содержание бериллия в растворах гуминовых кислот, выделенных из аликвоты II, определяли по следующей методике. К раствору добавляли по каплям крепкую серную кислоту до pH I-I,5 и оставляли при комнатной температуре на ночь для полного осаждения гуминовых кислот. Затем фильтровали и промывали осадок 0,05 н. раствором серной кислоты до полного обесцвечивания фильтрата через плотный фильтр "синяя лента", предварительно смоченный этим же раствором. Полученные кислые фильтраты представляют собой фульвовые кислоты. Воронки с фильтрами, на которых находились осадки гуминовых кислот, вставляли в колбы на 200 мл и растворяли осадок горячим 0,05 н. раствором NaOH. Для этого раствор NaOH наливали небольшими порциями в стаканы, в которых растворялся приставший к их стенкам осадок, а затем переносили на фильтры и промывали до полного растворения геля гуминовых кислот (до отсутствия окраски фильтров). После охлаждения щелочные растворы доводили до метки и из них отбирали аликвоту I' (150 мл). Подготовку аликвоты I' для определения в ней Be вели так же, как и аликвоты I, содержащей фульватно-гуматные комплексы: упаривали до состояния влажных солей; соли растворяли водой до объема 50 мл. Из этого раствора отбирали аликвоту III' для определения бериллия.

Расчет Be в гуминовых кислотах изучавшегося гуматного раствора проводился (в %) по формуле:

$$Be = \frac{a \cdot v \cdot c}{H} \cdot 100\%,$$

где а - содержание Be по калибровочной кривой, г; в - коэффициент пересчета, равный отношению объема раствора влажных солей, полученных упариванием гуминовых кислот, к аликвоте III'; с - коэффициент пересчета, равный отношению общего объема гуматного раствора (мл) к аликвоте I' (мл); Н - воздушно-сухая навеска, г.

Содержание Be в фульвовых кислотах находили по разности между содержанием его в растворах гуматов и гуминовых кислот.

Проведенный эксперимент выявил следующее. В образцах торфов и углей содержание Be колеблется от $0,07 \cdot 10^{-3}$ до $0,17 \cdot 10^{-3}$ % (табл. 7). В гуматно-фульватных комплексах, выделенных из пород до насыщения, он не обнаружен. В результате насыщения исследуемых образцов Be содержание его стало в угле $2,7 \cdot 10^{-4}$ %, а в торфах варьировало от $34 \cdot 10^{-4}$ до $99 \cdot 10^{-4}$ %. При определении содержания Be в гуматах, выделенных из этих образцов после их насыщения бериллием, оказалось, что его количество в угле составило $2,7 \cdot 10^{-4}$ %, а в торфах изменилось от $34 \cdot 10^{-4}$ до $36 \cdot 10^{-4}$ %. Как видно из табл. 7, большая часть Be, присутствующая в угле и торфах, связана органическим веществом в виде гуматно-фульватного комплекса. После выделения из гуматов гуминовых кислот в угле и в коричневом гипсовом торфе Be не обнаружен, а в древесном черном торфе его количество равнялось $2,9 \cdot 10^{-4}$ %. Содержание Be в фульвокислотах, найденное по разности между содержанием его в гуматах и гуминовых кислотах, составило

для черного древесного торфа $31,1 \cdot 10^{-4}\%$, что указывает на преимущественное накопление его фульвокислотами. Что же касается угля и гипнового коричневого торфа, то, по полученным данным, весь Be, находящийся в гуматно-фульватном комплексе, связан с фульвокислотами (табл. 7).

Б.Ф. Мицкевичем и др. (1975) были изучены особенности влияния гуминовых и фульвокислот, выделенных из подзолистых почв Полесской зоны Украины, на миграцию бериллия в зоне гипергенеза. Они установили, что

Таблица 7

Поглощение Be углем и торфами и распределение его в выделенных гуматах

Название образца	Валовое содержание Be в породе, %	Органический углерод в породе, %	Воздушно-сухая навеска, взятая для насыщения, г	Количество поглощенного Be	
				навеской, г	от навески, %
Бурый уголь	0,000170	33,71	16,5168	$1,78 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Коричневый гипновый торф	0,000099	35,33	7,0069	$69,2 \cdot 10^{-5}$	$98 \cdot 10^{-4}$
Черный древесный торф	0,000073	31,35	10,6042	$35,4 \cdot 10^{-5}$	$33 \cdot 10^{-4}$

Название образца	Содержание Be в породах после насыщения, %	Воздушно-сухая навеска породы для выделения гуматов, г	Количество Be, %		
			в гуматах	в гуминовых кислотах	в фульвокислотах
Бурый уголь	$2,7 \cdot 10^{-4}$	8,8416	$2,7 \cdot 10^{-4}$	Не обнаружены	$2,7 \cdot 10^{-4}$
Коричневый гипновый торф	$99 \cdot 10^{-4}$	0,8356	$36 \cdot 10^{-4}$	"	$36 \cdot 10^{-4}$
Черный древесный торф	$34 \cdot 10^{-4}$	3,2639	$34 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$31,1 \cdot 10^{-4}$

фульвоновые кислоты — более активные комплексообразователи, чем гуминовые, хотя возможно и образование комплексов бериллия с последними. Предполагается, что бериллий в них связан с фенолами и карбоксильными группами, образуя соединения типа хелатов. Наши исследования на образцах бурого угля и погребенных торфов привели к аналогичным результатам.

Из проведенных опытов следует, что в статических условиях наиболее активно поглощал бериллий бурый уголь. Основная часть этого элемента прочно удерживается биолитами (вероятно, в виде металлоорганических комплексов) и не поддается десорбции раствором уксуснокислого натрия. Бериллий в наших опытах в основном связывался с фульвокислотами.

В процессе постановки экспериментов в динамических условиях выяснилось, что на первых этапах (2756 ч) торф удерживает больше бериллия, чем бурый уголь. Это объясняется тем, что за одно и то же время через торф проходил в 3 и в 18 раз больший объем бериллийсодержащих растворов, чем через уголь. Кроме того, изученные образцы весьма различаются по величине рН среды, которая, как известно, оказывает большое влияние на миграционные свойства Be.

В кислой среде бериллий выступает как катионогенный элемент, а в щелочной — как комплексообразователь (А.В.Новоселова, П.Р.Бацанова, 1966). Касаясь незначительного накопления бурыми углями бериллия в изучаемом районе, несмотря на способность углей поглощать и удерживать его, можно предположить, что причина заключается в неблагоприятных условиях для поглощения бериллия во время формирования толщи, в частности в щелочных условиях среды, мешавших миграции его от источника сноса к углям, о чем могут свидетельствовать монтмориллонитовые глины, слагающие угленосную формацию.

ЛИТЕРАТУРА

Акульшина Е.П., Петраков В.У., Симакова В.И. В сб.: Глины и глинистые минералы Сибири, М., 1965.

Антропова Л.В. Формы нахождения элементов в ореолах рассеяния рудных месторождений. Л., 1975.

Беус А.А. Геохимия бериллия, №6, 1956.

Виноградов А.П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород. Геохимия, №7, 1962.

Вострокнутов Г.А., Юшков Ю.Н. Опыт применения частично-фазового анализа при литогеохимических поисках на Среднем Урале. В сб.: Литогеохимические поиски рудных месторождений. Алма-Ата, 1972.

Галицкий Л.С., Викторова Н.А. Сравнительная оценка эффективности различных геохимических методов в условиях северо-западной части Украинского щита. Литогеохимические поиски рудных месторождений по их гипергенным ореолам и потокам рассеяния, Материалы к 1 тематической сессии Межведомственного Совета по проблеме "Научные основы геохимических методов поисков месторождений полезных ископаемых". Алма-Ата, 1968.

Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов, т.1, М., 1964.

Гинзбург И.И., Яшина Р.С. Экспериментальные исследования в области выветривания. Труды ИГЕМ АН СССР, вып.74, М., 1962.

Гинзбург И.И., Яшина Р.С., Матвеева Л.А. Разложение некоторых минералов органическими кислотами. В сб.: Химия земной коры, т.1, М., 1963.

Каменцова Л.Г., Столярова И.А. Фотометрическое определение бериллия с бериллолом 2 ИРЕА после экстракционного отделения в виде ацетилацетоната. Методы химического анализа минерального сырья, вып.7, 1963.

Келлер У.Д. Основы химического выветривания. В сб.: Геохимия литогенеза, М., 1963.

Клюев О.С., Голдин А.С. Гипергенные ореолы рассеяния бериллиевых месторождений. Литогеохимические поиски рудных месторождений. Материалы к 1 тематической сессии Межведомственного Совета по проблеме "Научные основы геохимических методов поисков месторождений полезных ископаемых". Алма-Ата, 1968.

Ковалевский А.Л. Биогеохимические поиски полиметаллических месторождений. Советская геология, №2, 1975.

Курильчикова Г.Е. Ускоренный метод определения малых количеств фтора в горных породах. Журнал аналитической химии, вып.3, 1970.

Лукашев К.И., Лукашев В.К. Геохимические поиски элементов в зоне гипергенеза. Минск, 1967.

Мишкевич Б.Ф., Корниенко Т.Г., Кадошников В.М. Гуминовые и фульвовые кислоты и их влияние на миграцию Be в зоне гипергенеза. Геол. журнал, т.35, вып.4, 1975.

Носова А.В., Бацанова П.Р. Аналитическая химия бериллия, М., 1966.

Ринькис Г.Я. Методы ускоренного колориметрического определения микроэлементов в биологических объектах. Рига, 1963.

Сочеванова М.М. Ускоренный анализ осадочных горных пород с применением комплексометрии. Труды Геол. ин-та АН СССР, вып.184, М., 1969.

Vignol L. Geochemie du beryllium et types de concentration dans lencogranites du massif central francais. Relation entre les caracteristiques geochimiques granitoides et les gisements endogenes de type acide (Be, Sn, Li) ou de remaniement tardif (U, F, Pb et Zn). Mem. Bur. rech. geol. et minerales, 1974, N 85.

Mitchell R.L. Trace elements and factors that affect their availability. Geol. Soc. Am. Bull., 1972, vol. 83.

Porrenga D.H. Influence of grinding and heating of layer silicates on boron sorption. Geochim. et Cosmochim. Acta, 1967, vol. 31.

ГЕОХИМИЯ ПОРОВЫХ РАСТВОРОВ

Под поровыми водами (растворами) понимаются воды, насыщающие поры горных пород, тонкие капилляры, микротрещины и межзерновое пространство. В породах они удерживаются силами межмолекулярного сцепления, а также системой замкнутых пустот. В отличие от прочносвязанных форм воды (кристаллизационная, гигроскопическая и др.) поровые растворы активно участвуют в геохимических процессах.

Поровым водам принадлежит большая роль при диагенезе осадков. Их объем может достигать 60% от объема осадка и более. Считают, что первоначальный их состав унаследован на стадии седиментогенеза. Минерализация поровых вод колеблется в значительных пределах, они могут быть как пресными, так и солеными. В большинстве случаев в глинах она ниже, чем в подземных и трещинных водах водоносных горизонтов. Вместе с тем минерализация поровых рассолов осадков бессточных озер Калифорнии и Орегона, по данным Дж. Блейра и др. (В. К. Лукашев, 1972), в 5 раз превосходит минерализацию озерной воды, достигая 200 г/кг. Ведущая роль, по мнению авторов, в формировании поровых рассолов указанных озер принадлежит CO_2 . Поровые воды обогащаются SiO_2 (до 790 мг/кг) и Na и обедняются K, который сорбируется глинистыми частицами.

Изучению связи состава водной вытяжки и поровых растворов посвящены работы Г. В. Богомолова (1968), Г. В. Богомолова, М. С. Яншиной и др. (1962). При пересчете минерализации водных вытяжек и поровых растворов из одних и тех же пород на одну и ту же величину навески (например, 100 г породы) более высокими значениями характеризуются водные вытяжки. В частности, в проведенных авторами опытах в водной вытяжке Na+K больше в 4 раза, хлора почти в 5, гидрокарбонатов в 2 раза, чем в поровом растворе. Эти данные показывают, что в процессе приготовления водных вытяжек происходит дополнительное растворение минеральных компонентов, содержащихся в породе.

Нами (В. К. Лукашев и др., 1974) выполнен ряд анализов водных (водно-спиртовых) вытяжек и поровых растворов пород, характеризующихся различным минеральным составом и различным содержанием органического вещества (на примере кайнозойских отложений Прибалтики).

При получении водных вытяжек из карбонатных образцов вода заменялась 60%-ным (по объему) раствором этилового спирта: соотношение фаз т:ж составляло 1:5. После 5-10-минутного взбалтывания водных и водно-спиртовых суспензий на вибраторе проводили фильтрование на воронке с пористой пластинкой через плотный фильтр под вакуумом. Полученный фильтрат анализировали. Так как концентрация ионов в водных (водно-спиртовых) вытяжках рассматривается как содержание их в объеме свобод-

ной воды, присутствующей в породе, ее рассчитывали по отношению к сухой породе и по отношению к содержащейся в породе естественной влаге.

Сопоставление данных изучения поровых растворов, непосредственно отжатых из пород под давлением, и водных (водно-спиртовых) вытяжек показало, что они имеют различия. Минерализация водных вытяжек выше минерализации поровых растворов из-за частичного растворения минеральных компонентов пород, имевших место при получении водных вытяжек. Наиболее активно проявляются процессы растворения в тех случаях, когда благодаря окислению сульфидов железа поровые растворы приобретают сернокислый состав и становятся весьма агрессивными по отношению к вмещающим их породам. Возрастание минерализации за счет процессов растворения наблюдается в образцах КЛ-8-3, КЛ-8-6, КЛ-4-25 (табл. I). Водные вытяжки этих образцов имеют сравнительно с отжатыми поровыми растворами несколько более кислую среду: pH падает с 2,98 до 2,7 для КЛ-8-3 и с 3,77 до 3,59 для КЛ-4-25; минерализация, выраженная в мг-экв/кг анионов, возрастает в образцах КЛ-8-3, КЛ-8-6 и КЛ-4-25 соответственно в 1,15, 1,28 и в 3,8 раза. Растворы поровых вод и водные вытяжки остаются сернокислыми с весьма малым содержанием хлоридов.

Процессы растворения новообразований при получении водных вытяжек приводят к нарушению равновесия между поглощенными катионами и поровыми растворами. Возникают вторичные адсорбционные процессы. Они обуславливают отличия катионного состава водных вытяжек от катионного состава отжатых растворов. Предполагалось, что при замене воды 60%-ным раствором этилового спирта при получении вытяжек растворение карбонатных и сульфатных минералов происходить не будет. Тем не менее полностью это условие не достигается. Более высокая минерализация растворов водно-спиртовых вытяжек по сравнению с отжатыми растворами в образце ВС-1-1 связана с растворением карбонатных, а в образце ВС-2-1 сульфатных минералов. Об этом свидетельствует тот факт, что анионная часть прироста минерализации солевого состава водно-спиртовых вытяжек в образце ВС-1-1 компенсируется приростом HCO_3^- , а в образце ВС-2-1 — приростом SO_4^{2-} . Катионный состав водных вытяжек в приведенных выше образцах претерпевает изменения за счет вторичных процессов обменной адсорбции, возникающих при получении вытяжек.

Для образцов КЛ-5-2 и КЛ-5-7 наблюдается сравнительно с отжатыми растворами уменьшение общей минерализации водных вытяжек. Это является, по-видимому, следствием того, что в первом случае (КЛ-5-2) при получении вытяжек преобладали процессы гидролиза сульфатных форм железа, а во втором (КЛ-5-7) произошло, очевидно, частичное выпадение из растворов карбонатных минералов. О вероятности явлений гидролиза свидетельствует отсутствие Fe^{2+} в вытяжках при наличии его до 29% в отжатых растворах, а также увеличение pH от 4,82 (в отжатых) до 7,8 (в вытяжках); выпадение карбонатных минералов могло быть следствием возрастания щелочности среды (pH 7,6 против 7,2 в отжатых растворах). Катионный состав растворов, полученных методом вытяжек, претерпевают изменения, вы-

ываемые вторичными обменно-адсорбционными процессами.

Сопоставление анализов поровых растворов и водных вытяжек позволило установить следующее. В зависимости от состава и физико-химических свойств пород при получении вытяжек возникают вторичные процессы между твердой фазой осадка и самим раствором, следствием которых являются значительные различия между составом вод, полученных методом водных и

Состав поровых растворов и

Место отбора	Обнажение	Образец	Возраст	Порода
Карьер Янтарный	КЛ-8	3	N ₁	Глина углистая
"		6	P ₆	Алеврит песчано-глинистый
Светлогорск	КЛ-4	25	N ₁	Глина черная углистая
Лесное	КЛ-5	2	Q ₁	Морена
"		7	Q ₁ -Q ₂	Глина темно-серая с синеватым оттенком
Лабрагс	BC-I	I	Q	Глина коричневая
"	BC-2	I	Q	Глина серая
"	BC-3	I	Q	Морена серая

водно-спиртовых вытяжек, и поровых растворов, непосредственно отжатых под давлением. При получении вытяжек происходит растворение новообразований, гидролиз соединений железа, окисление сернистых соединений, вторичные процессы обменной адсорбции и др. Процессы, протекающие в ходе получения вытяжек, приводят в одних случаях к повышению общего содержания солей в растворе, а в других — к уменьшению его. Увеличение минерализации растворов наблюдается и тогда, когда при получении вытяжек доминируют процессы частичного растворения минеральных компонентов твердой фазы, а уменьшение минерализации — если изменяется солевой состав растворов за счет гидролиза соединений железа и выпадения кар-

бонатов. В первом случае pH среды, как правило, падает, а во втором — возрастает. Вторичные обменно-адсорбционные процессы приводят к изменению концентраций и соотношений отдельных катионов в солевом составе вытяжек. Соотношения же основных анионов в водных вытяжках в одних случаях такие же, как в отжатых поровых растворах, в других — значительно отличаются. Приведенные выше данные показывают, что более правильное

Таблица I

водно-спиртовых вытяжек (формулы М.Г. Курлова)

Состав поровых растворов	pH	Состав водно-спиртовых вытяжек	pH
$M_{314,3} \frac{SO_{90}^4 \quad Cl_{10}}{Fe_{46} \quad Mg_{34} \quad Ca_{15}}$	2,98	$M_{360,8} \frac{SO_{99}^4}{Mg_{76} \quad Fe_{14} \quad Ca_7}$	2,70
$M_{427,67} \frac{SO_{90}^4 \quad Cl_6}{Fe_{90} \quad Mg_5}$	2,36	$M_{1833,8} \frac{SO_{96}^4}{Fe_{75} \quad Mg_{20}}$	2,36
$M_{60,26} \frac{SO_{95}^4 \quad Cl_5}{Mg_{49} \quad Ca_{44} \quad Na_5}$	3,77	$M_{230,8} \frac{SO_{94}^4 \quad Cl_6}{Mg_{62} \quad Fe_{37}}$	3,59
$M_{115,04} \frac{SO_{89}^4 \quad Cl_{11}}{Ca_{40} \quad Fe_{29} \quad Mg_{23} \quad Na_6}$	4,82	$M_{17,4I} \frac{SO_{75}^4 \quad HCO_{23}^3}{Mg_{58} \quad Ca_{27} \quad Na_{13}}$	7,80
$M_{60,53} \frac{SO_{85}^4 \quad Cl_{10} \quad HCO_5^3}{Mg_{59} \quad Ca_{31} \quad Na_7}$	7,25	$M_{29,79} \frac{SO_{54}^4 \quad HCO_{27}^3 \quad Cl_{19}}{Mg_{53} \quad Ca_{27} \quad Na_{13} \quad K_7}$	7,60
$M_{15,0} \frac{SO_{56}^4 \quad HCO_{24}^3 \quad Cl_{20}}{Ca_{55} \quad Na_{23} \quad Mg_{14} \quad K_8}$	7,54	$M_{24,9} \frac{SO_{49}^4 \quad HCO_{37}^3 \quad Cl_{14}}{Ca_{52} \quad Mg_{35} \quad Na_9}$	8,35
$M_{16,46} \frac{Cl_4 \quad HCO_3^3 \quad SO_{18}}{Ca_{46} \quad Mg_{24} \quad Na_{22} \quad K_6}$	7,83	$M_{23,7} \frac{SO_{55}^4 \quad HCO_{32}^3 \quad Cl_{13}}{Ca_{47} \quad Mg_{44} \quad Na_8}$	8,12
$M_{16,34} \frac{HCO_{44}^3 \quad Cl_{32} \quad SO_{24}^4}{Ca_{39} \quad Mg_{33} \quad Na_{25}}$	7,4I	$M_{16,3} \frac{SO_{49}^4 \quad HCO_{37}^3 \quad Cl_{14}}{Ca_{41} \quad Mg_{29} \quad Na_7}$	8,13

представление о водной фазе пород могут дать поровые растворы.

В зоне замедленного водообмена и особенно в водах застойного режима (где скорость движения не превышает 1-3 м) наблюдается близость между химическим составом поровых вод, водных вытяжек и подземных вод. При этом катионная часть поровых растворов, водных вытяжек и вод из одних и тех же горизонтов более сходна между собой, чем анионная. Состав поровых вод в определенной степени связан с минералогическим составом пород.

Эксперименты Энгельгардта и Рейда (Engelhardt, Raid, 1963) по изменению концентрации поровых растворов в процессе сжатия глинистых

осадков показали, что на этот процесс влияет минералогический состав отложений. Отжимались чистые каолиновые и монтмориллонитовые илы, насыщенные раствором NaCl и CaCl_2 , в интервале от 30 до 3200 атм. В опытах с монтмориллонитом было установлено, что с увеличением давления от 30 до 800 атм концентрация поровых растворов уменьшается. Это объясняется сорбцией ионов Na и K монтмориллонитом при сжатии ила. Однако при дальнейшем увеличении давления (до 3200 атм) в связи с полным использованием сорбционной емкости и одновременным уменьшением пористости ила вновь наблюдаются повышенные концентрации солей в поровых растворах. При сжатии каолиновых глин не происходит заметного изменения концентраций солей в поровых растворах. Оказалось также, что темп сжатия и текстурные свойства илов зависят от концентрации поровых растворов. В насыщенных солями илах глинистые минералы образуют агрегатные сростки, препятствующие быстрому сжатию.

Календер (Callender, 1962) изучал поровые воды донных осадков оз. Мичиган и Верхнее. Содержание Ca и Mg в этих водах (28-45 и 4-15 г/т соответственно) значительно превышает их количество в озерных водах (12-33 и 2,8-II г/т). Поровые воды оз. Мичиган находятся в равновесии с кальцитом и доломитом, поровые воды осадков оз. Верхнего — только с кальцитом. Все поровые воды находятся в равновесии с каолином и приближаются к равновесию с монтмориллонитом, хлоритом и аморфным кремнеземом. В поровых водах оз. Мичиган выше содержание таких элементов, как Mn , Cu , Ni и Zn , чем обычно в поровых водах морских осадков, хотя концентрация этих элементов в морской воде и воде оз. Мичиган почти одинакова. Большая часть Ca и Mg в осадках указанных озер входит в состав кальцита и доломита. Часть Mg , а также не менее 60% всего Fe осадков связаны с глинистыми минералами, преимущественно хлоритом. Остальное железо и практически весь марганец присутствуют в виде аутигенных гидроокислов.

Существует зависимость между составом поровых вод и температурой, при которой они отжимаются. Согласно данным Бишофа и др. (Bischoff et al., 1970), повышение температуры (в интервале 5-22,5°) влечет за собой десорбцию K и Cl и их переход в поровые воды, но способствует более прочному связыванию Mg и Ca в ионообменном комплексе. Опыты выполнялись на современных зеленых глинистых илах. В водах из нагретых образцов по сравнению с охлажденными содержание K увеличивалось на 13,3, Cl — на 1,4%, тогда как количество Mg и Ca уменьшалось соответственно на 2,5 и 4,9%.

Один из основных процессов формирования подземных вод — фильтрация атмосферных вод, в результате которой происходит вытеснение и замещение как подвижных вод более высокой минерализации, так и поровых растворов. Интенсивность этого процесса определяется геологическим строением отложений, литологическими особенностями пород и фактором времени. По-видимому, в благоприятных условиях в природе могут некоторое время со-

храняться седиментационные поровые растворы. Анализы поровых вод океанических осадков (от плейстоцена до сеномана, 70-80 млн. лет) на типичном океаническом дне (в Атлантическом океане) показывают, что по общей солености и по содержанию Cl , Na , Ca , K , Mg и других основных компонентов они практически тождественны современной морской воде (Manheim, Bischoff, 1969; Н.М.Страхов, 1971). Отмечается ничтожное уменьшение содержания SO_4^{2-} (и то не всегда, как указывает Н.М.Страхов) и соответственно прирост HCO_3^- , что объясняется очень слабо протекающими процессами редукции в илах.

Эти данные показывают, что на протяжении последних 70-80 млн. лет солевой состав океана оставался постоянным. Н.М.Страхов допускает постоянство основной солевой состав океанической воды с конца рифея.

В отличие от типичного океанического дна поровые растворы отложений Мексиканского залива характеризуются тем, что в районе развития соляных куполов наблюдается рост общей солености с глубиной. Кроме того, в одной из скважин, на глубине 140 м, была встречена сильно опресненная вода. Эта скважина расположена примерно в 70 км от Мексиканской дельты.

По мнению Мангейма и Бишофа (Manheim, Bischoff, 1969), опреснение поровых вод (с содержанием всего 60 мг/л) вызвано возможной связью с грунтовыми водами континента в прошлый или даже в настоящий момент.

Особенности распределения Cl в интерстициальных водах в илистых отложениях палеогена на острове Хоккайдо изучали Кома Такэси и Сагава Акира (цит. по В.К.Лукашеву, 1972). Содержание Cl колеблется в широких пределах (от 188 до 8840 мг/л). Это указывает на различный генезис отложений. По мнению авторов, все образцы с нормальной или повышенной концентрацией Cl относятся, несомненно, к морским образованиям. Низкое содержание Cl^- связано с отложениями, которые накапливались либо в пресноводных водоемах, либо испытали разбавление метеорными водами. Можно привести и другие примеры захоронения древних высокоминерализованных хлоридно-натриевых вод морского происхождения. На такой факт указывает Л.И.Номикес и П.А.Крюков (1968), которые изучали меловые глины в районе Кавказских минеральных вод. Однако в этом районе ниже глин указанного возраста залегают песчанистые породы нижнего мела (альб, апт) и известняки валанжина, в которых соленые воды морского происхождения вытеснены инфильтрационными атмосферными водами. При этом поровые растворы также опреснились.

Состав поровых растворов может значительно изменяться в зоне тектонических нарушений в результате смешения различных вод.

На стадии диагенеза происходит изменение химизма поровых растворов. Прежде всего идет развитие восстановительных процессов. Расходуется сначала свободный кислород, затем связанный с железом, марганцем, серой, в результате уменьшаются Eh и pH. Создаются условия для растворения и перетолжения вещества, возникновения конкреционных образований, сокращения порового пространства.

Наиболее интенсивные диагенетические изменения наблюдаются в илах в пределах десятка сантиметров и в первых метрах песчаных пород. Под влиянием процессов диагенеза поровые морские воды чаще всего метаморфизуются в бикарбонатно-натриевые и хлоридно-кальциевые.

Шарма Гханшьям (Scharma Ghanshyam, 1970) исследовал взаимоотношение осадка и морской воды в ледниково-морских отложениях юго-восточной Аляски. Сравнивался химический состав поровых вод осадков и придонных вод. Суммарная минерализация поровых вод меньше, чем придонных. В поровых водах снижается концентрация Са, но возрастает количество Na, K и Mg. Содержание Mn в поровых водах уменьшается с глубиной. Значения pH поровых вод 7,1-7,5; придонных 7,1-8,4. В процессе исследований связь между составом поровых вод и содержанием хлорита и иллита не обнаружена. Вместе с тем отмечается, что с увеличением алевроитовой фракции в осадке возрастает концентрация Na в поровых водах.

На процессы диагенеза и метаморфизацию поровых вод влияют состав седиментационных вод, степень дисперсности отложений, минералогический состав, емкость поглощения глинистой фракции, состав поглощенных катионов, гидратированность материала, содержание органического вещества и карбонатов.

При увеличении давления и уплотнения пород отжимается большое количество поровой воды. При этом постепенно уменьшается минерализация выжимаемых поровых вод, в первую очередь за счет труднорастворимых соединений. Первые порции отжимов воды при лабораторных исследованиях обогащены легкоподвижными компонентами (Na, Cl, I). В последующих порциях относительно увеличивается содержание Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , а также ряда микрокомпонентов — Br, F и др. Последующие порции поровых растворов более кислые (по значениям pH).

Следует указать также, что часть органического вещества попадает в состав поровых вод. При давлении часть битумов отжимается, и они становятся доступными для экстракции.

В последние годы поровые растворы стали предметом обстоятельного изучения в Институте геохимии и геофизики АН БССР. Опубликованы работы Г.В.Богомолова, Л.И.Матвеевой, (1973); Г.Р.Богомолова, М.Ф.Козлова, Л.И.Матвеевой (1973); Л.И.Матвеевой (1973), касающиеся проблемы поровых растворов в геологии и методов их исследования, а также вопроса поровых вод осадочной толщи Припятской впадины и др. В.К.Лукашев, И.А.Добровольская, И.Р.Трацевская изучали поровые растворы кор выветривания кислых, основных и ультраосновных пород, поровые растворы и равновесные им поглощенные основания палеоген-неоген-плейстоценовых осадков Челорусского Полесья и Прибалтики.

Поровые растворы кор выветривания

При выветривании массивных кристаллических пород происходит перераспределение вещества, главным образом вследствие выноса вещества солей водой. Состав поровых растворов кор выветривания отражает в известной мере процессы, происходящие при их формировании.

Исследовались поровые растворы кор выветривания^I, развитых на кислых, основных и ультраосновных породах некоторых участков Южного и Среднего Урала, а также Предуралья (Оренбургской обл.).

Кора выветривания диабазов. Образцы отбирались из Учалинского карьера. Образец Уч-72-1 отобран из пестроцветной (с красноватым оттенком) глинистой коры выветривания с глубины 8 м, образец Уч-72-2 -- из пестроцветной с желтоватым оттенком коры выветривания с глубины 18 м и образец Уч-72-3 -- из буровато-желтого алевритистого сапролита диабазов (зоны выщелачивания) с глубины 25 м от поверхности. С глубины 35 м идут сильновыветрелые серовато-зеленые сильнотрещиноватые диабазы.

Минералогическое изучение показывает, что выветривание диабазов идет по пути каолинизации. В ряде случаев в качестве промежуточного выделяется монтмориллонитовый горизонт, где наряду с типичным монтмориллонитом встречаются также бейделлит, нонтронит, галлуазит, гидрохлорит, хлорит и другие минералы. Иногда профиль заканчивается сверху охropодобными продуктами, мумиями, малиново-красными каолинами и т.д.

Кора выветривания серпентинитов (ультраосновных пород) представлена разрезом Липовка, где были отобраны монолиты Л-6 из нонтронитов с глубины 24 м и Л-7 из зоны обохренных нонтронитов с глубины 15 м. Полный профиль состоит из четырех зон (снизу вверх): дезинтегрированных серпентинитов, выщелоченных серпентинитов, нонтронитизированных серпентинитов и охр. Процессы выветривания характеризуются интенсивным выносом Mg и накоплением Fe в продуктах выветривания, среди новообразований часто появляются карбонаты, кремнистые минералы.

Кора выветривания миаскитов. Миаскит является разновидностью нефелинового сиенита, в котором содержится примерно 30-40% калиевого полевого шпата, почти столько же альбита, около 20% нефелина и 5-10% бурого лепидомелана, который представляет собой породообразующий минерал. Кору выветривания данного типа пород в литературе мало описаны. В.К. Лукашев изучал их в районе Вишневогорска в пирихлоровом карьере №147, где по тектоническом контакту развита маломощная кора. В забое выездной траншеи вскрыты песчано-глинистая кора миаскитов, нефелиновых пегматитов и фенитов. Для анализа поровых растворов был отобран монолит В-72-1, представляющий собой кору выветривания миаскитов.

Кора выветривания на гранитах. Представлена двумя разрезами в районе Еленинки и в районе Магнитогорска. В первом пункте был отобран монолит ЕЛ-72-1 с глубины 32,0 м -- белесый первичный каолин по мелко- и сред-

^I Исследование проводилось совместно с Л.А.Гузовским.

незернистым гранитам. Образец ЕЛ-72-2 — первичный каолин по мелко- и среднезернистым гранитам с глубины 15,0 м.

Второй разрез с коры выветривания на гранитах изучался на северо-западной стенке карьера в Магнитогорске. С глубины 8 м был отобран монолит вишнево-красной с белыми пятнами глины МГ-72-3. Монолит МГ-72-4 отобран с глубины 30 м, представляет собой желтовато-белесый с зеленоватым оттенком алевролитистый сапролит с выраженными остатками первичной

Поровые растворы

Место отбора	Обна- жение	Обра- зец	pH породы	pH р-ра	Единица измерения	Na ⁺	K ⁺
Учалинское	Уч-72	I	8,01	6,36	мг-экв/кг	0,72	0,02
					г/кг	0,0165	0,0011
					%-экв.	25,4	0,7
"	Уч-72	2	7,75	6,35	мг-экв/кг	4,42	0,47
					г/кг	0,1015	0,0184
					%-экв.	20,8	2,2
"	Уч-72	3	8,08	6,82	мг-экв/кг	0,54	0,03
					г/кг	0,0124	0,0011
					%-экв.	18,8	1,0
Еленинское	Ел-72	I	6,18	6,32	мг-экв/кг	1,39	0,09
					г/кг	0,0320	0,0038
					%-экв.	42,63	2,8
Вишневогорск	В-72	I	7,50	6,46	мг-экв/кг	0,86	0,02
					г/кг	0,0192	0,0008
					%-экв.	28,2	0,6
Гора Магнитная	МГ-72	3	8,50	7,22	мг-экв/кг	13,23	0,06
					г/кг	0,3042	0,0025
					%-экв.	79,4	0,4
"	МГ-72	4	7,50	6,82	мг-экв/кг	5,54	0,02
					г/кг	0,1273	0,0010
					%-экв.	51,5	0,2
Липовское	Л-72	6	7,69	6,58	мг-экв/кг	2,32	0,15
					г/кг	0,0534	0,0058
					%-экв.	27,2	1,8
"	Л-72	7*	7,42	6,45	мг-экв/кг	2,68	0,15
					г/кг	0,0616	0,0060
					%-экв.	30,7	1,7

* Применялось искусственное увлажнение.

структуры гранитов.

Как показали анализы, данные которых приведены в табл. 2, pH водных вытяжек образцов изменяются от 6,18 до 8,50. Значение pH поровых растворов, как правило, ниже и варьирует в интервале 6,32-7,22.

Минерализация поровых растворов колеблется в пределах 0,17-1,15 г/л. По составу анионов все воды делятся на две группы; сульфатно-хлоридные и хлоридно-гидрокарбонатные. В первую группу входят образцы кор вывет-

Таблица 2

различных кор выветривания

Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	HCO ₃	мг-экв/ кг	Σ _к мг-экв/кг	М г/кг
1,38	0,72	Не найдены	2,31	0,57			
0,0278	0,0088	"	0,0818	0,0345	2,84	2,88	0,1705
48,6	25,4	"	80,2	19,8			
8,92	7,42	11,8	5,97	1,79			
0,1788	0,0902	0,5513	0,2111	0,1094	21,23	19,24	1,2607
42,0	35,0	59,7	31,0	9,3			
1,46	0,84	Не найдены	1,62	1,42			
0,0293	0,0102	"	0,0574	0,0872	2,87	3,04	0,1976
50,9	29,3	"	53,3	46,7			
0,88	0,90	"	2,51	0,81			
0,0176	0,0109	"	0,0889	0,0432	3,26	3,32	0,2024
27,0	27,6	"	75,6	24,4			
1,68	0,49	Следы	2,22	1,00			
0,0337	0,0060	"	0,0787	0,0610	3,05	3,22	0,1994
55,1	16,1	"	68,9	31,0			
1,72	1,64	10,82	3,14	2,75			
0,0344	0,0198	0,5196	0,1113	0,1680	16,65	16,72	1,1598
10,3	9,8	64,8	18,8	16,4			
2,76	2,43	8,45	3,49	1,14			
0,0553	0,0295	0,4062	0,1239	0,0693	10,75	13,08	0,8125
25,7	22,6	64,6	26,7	8,7			
4,35	1,72	Не найдены	8,28	0,42			
0,0871	0,0209	"	0,2935	0,0256	8,54	8,70	0,4863
50,9	20,1	"	95,2	4,8			
4,70	1,19	0,12	8,48	0,20			
0,0943	0,0145	0,0058	0,3008	0,0122	8,72	8,80	0,4952
53,9	13,6	1,4	96,4	2,3			

ривания на гранитах из карьера горы Магнитной и один образец из середины профиля коры выветривания диабазов из разреза Учала. Остальные образцы относятся ко второй группе.

По составу катионной части выделяются: а) натриево-кальциевые и натриево-магниево-кальциевые воды (образцы кор выветривания на гранитах); б) кальциево-натриевые воды (образцы кор выветривания серпентинитов и коры выветривания на мияскитах); в) кальциево-магниево-кальциевые воды (образцы кор выветривания на диабазах в Учалах). По абсолютному содержанию катионов в поровых растворах из различных образцов выявлены следующие особенности.

Наиболее высокое содержание натрия (0,30-0,12 г/л) отмечено в коре выветривания гранитов из карьера горы Магнитной, а также в средней части профиля коры выветривания на диабазах в Учалах. Последний образец имеет также больше калия, кальция и магния.

Наиболее низкие количества натрия (а также калия) выявлены в коре выветривания на мияскитах. Образцы нонтронитов и охр характеризуются относительно высоким содержанием магния (до 0,17 г/л) и кальция. Много магния также в корях выветривания, развитых на гранитах. Более высокое содержание магния в корях выветривания на серпентинитах хорошо согласуется с геохимическими особенностями этих пород. Однако в целом зависимость между типом пород и поровыми водами довольно сложная и не всегда находит прямое отражение в составе отдельных компонентов.

Отбор проб по разрезу в Учалах позволил выявить некоторые особенности и наметить несколько зон (сверху вниз).

1-я зона, находящаяся в соприкосновении с атмосферой, наиболее промываемая. В процессах выветривания большую роль играет биофактор. Характеризуется относительно высоким содержанием хлора и гидрокарбонатов в составе поровых растворов.

2-я зона находится в условиях более застойного режима, отличается большим количеством переходных продуктов разрушения (типа монтмориллонита и др.), активными сорбционными процессами, связанными с коллоидными частицами. Особенность поровых растворов — сульфатный состав. В разрезе Учала наибольшая степень минерализации обнаружена в образце в середине профиля выветривания. По-видимому, здесь играет роль еще ряд факторов. Прежде всего это движение грунтовых вод. Попадая в углубление, заполненное выветрелым материалом, часть вод, вероятно, поднимается и приносит снизу растворенный материал.

3-я зона связана с более низкими горизонтами коры выветривания. Здесь находится менее выветрелый и более крупный по размерности материал. Так же как в верхней зоне, в поровом растворе преобладают ионы хлора и гидрокарбоната.

Состав поровых вод разреза Учала показывает, что не во всех случаях происходит усреднение поровых растворов по разрезу. Состав вод третьей зоны, близкий к наиболее "агрессивной" верхней, указывает на то, что особенности химизма вод благоприятствуют дальнейшему развитию процес-

сов выветривания и углубления всей выветрелой зоны.

Состав поровых растворов зависит от скорости движения вод, поглощенного комплекса и растворяющихся минералов, механического состава пород и других факторов.

Поровые растворы осадочных отложений

Вопросу изучения поровых вод осадочной толщи на примере Припятской впадины посвящены работы Г.В.Богомолова, М.Ф.Козлова, Л.И.Матвеевой и др. (1973). Установлено, что химический состав поровых растворов отражает существующую гидрогеохимическую и гидродинамическую зональность. Так, в зоне интенсивного водообмена (она простирается в БССР до глубины около 300 м и частично включает отложения юры) доминируют пресные воды, и в химическом составе поровых растворов преобладают гидрокарбонаты, второе место среди анионов принадлежит хлору. Катионы (в порядке преобладания) представлены кальцием, магнием и натрием. Вниз по разрезу (примерно с глубины 300 м) начинает преобладать натрий. В составе анионов возрастает роль сульфатов и хлора (К.И.Лукашев и др., 1975). В катионной части поровых растворов возрастает относительное содержание магния по отношению к кальцию. С одной стороны, в этой зоне начинает сказываться влияние остаточного морского комплекса элементов, а с другой — это зона замедленного движения подземных вод.

Поровые растворы и поглощенные основания кайнозойских отложений Белорусского Полесья

Проведенные нами исследования состава поровых растворов кайнозойских отложений Полесья показали, что в пределах зоны активного водообмена отдельные геохимические фации также обладают специфическими особенностями. Эти особенности хорошо прослеживаются при сравнении состава поровых вод черных и пестроцветных палеогеновых глин из разреза у д.Страдубка Лоевского района Гомельской области, который является типичным разрезом, вскрывающим отложения этого возраста. На глауконитовых песках харьковского яруса залегают черные глины полтавской серии. Выше располагаются темно-желтые и охристые мелкозернистые пески, алевроиты, пестроцветные глины. Самая верхняя часть разреза сформировалась в четвертичное время и представлена перемытыми палеогеновыми отложениями. Поровые растворы отжаты из проб черных глин (79I4-I, 79I4-2, C-2-72-I), приуроченных к наиболее древним отложениям полтавской серии. Образование их исследователи (В.К.Лукашев, В.А.Кузнецов, Л.И.Матрунчик, 1974) связывают с условиями, переходными от морских к континентальным (прибрежно-морские).

В механическом составе этих глин около 52-58% частиц менее 0,001мм, в том числе менее 0,001 мм 22,68%. Ассоциация глинистых минералов в тонкодисперсной фракции палеогеновых глин характеризуется преобладанием каолинита и подчиненным содержанием монтмориллонита, гидрослюда и хлорита.

Таблица 3

Поровые растворы палеогеновых отложений юга Белоруссии (место отбора - д.Страдубка)

Обна- жение	Обра- зеш	pH породы	pH р-ра	Единица измерения	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	Σ к. МГ-ЭКВ/ КГ	Σ а. МГ-ЭКВ/ КГ	М, Г/КГ
7914	I		7,85	МГ-ЭКВ/л	27,94	0,33	0,67	1,34	4,68	9,30	16,30	30,28	30,28	2,2344
				Г/л	0,6426	0,0129	0,0137	0,0163	0,2246	0,3297	0,9946			
				%-ЭКВ.	92,3	1,1	2,2	4,4	15,4	30,7	53,8			
2			7,03	МГ-ЭКВ/л	26,51	0,33	2,30	1,63	4,99	19,58	6,20	30,77	30,77	2,0000
				Г/л	0,6093	0,0129	0,0461	0,0198	0,2395	0,6941	0,3783			
				%-ЭКВ.	86,2	1,1	7,5	5,3	16,2	63,6	20,1			
5			7,38	МГ-ЭКВ/л	3,39	0,34	3,53	1,01	3,43	2,34	2,50	8,27	8,27	0,5744
				Г/л	0,0780	0,0133	0,0707	0,0123	0,1646	0,0830	0,1525			
				%-ЭКВ.	41,0	4,1	42,7	12,2	41,5	28,3	30,2			
С-2-72	I	7,34	6,83	МГ-ЭКВ/л	0,36	0,19	11,03	2,15	12,76	Не найдены	0,92	13,73	13,68	0,9320
				Г/л	0,0083	0,0076	0,2210	0,0261	0,6127	"	0,0563			
				%-ЭКВ.	2,6	1,4	80,33	15,65	93,3	"	6,7			
2	7,73	7,13	МГ-ЭКВ/л	0,25	0,02	1,62	0,71	Не найдены	1,59	1,11	2,60	2,70	0,1727	
			Г/л	0,0060	0,0011	0,0325	0,0087	"	0,0566	0,0678				
			%-ЭКВ.	9,6	0,8	62,3	27,3	"	58,9	41,1				

Таблица 4

Геохимические коэффициенты поровых растворов палеоген-неогеновых и плейстоценовых аллювиальных и озерно-аллювиальных осадков Полесья

Место отбора, номер разреза и образца	Порода	Глубина, м	Возраст	Cl ⁻	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺	Ca ²⁺	K ⁺
				SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Ca ²⁺ +Mg ²⁺	Ca ²⁺ +Mg ²⁺	Na ⁺
Страдубка, Речицкий р-н, 79I4;I	Глина черная	19,0-20,0	Pg	1,46	1,21	0,22	0,40	0,02
Страдубка, С-2-72;I	Глина серовато-сизая	13,7-15,3	Pg	-	0,1	0,11	0,88	0,1
Страдубка, С-2-72;2	Глина темно-коричневая	"	Pg	-	0,43	0,23	0,7	0,08
Дворец, Лоевский р-н, Д-2-72;I	Глина черная алевритистая	ниже 20-21	N	0,06	0,25	0,03	0,80	0,75
Житковичи, бурогольное месторождение, IO18;I	Уголь темно-коричневый глинистый	30,9-31,0	N	0,07	0,16	0,07	0,80	0,09
Житковичи, бурогольное месторождение, IO18;2	Уголь темно-бурый глинистый	31,6-31,7	N	0,25	0,14	0,18	0,88	0,21
Житковичи, бурогольное месторождение IO18;3	"	32,5-32,6	N	6,7	0,54	0,27	0,64	0,40
Дворец, Лоевский р-н, В-72-1;2	Супесь карбонатная	11,2-11,45	q	1,3	0,16	0,10	0,86	K не найд.
Дворец, Лоевский р-н, В-72-2;3	"	"	q	2,5	0,30	0,06	0,76	0,22
Стандартная морская вода	-	-	-	7,1	3,1	6,6	0,24	0,03
Речная вода БССР (по среднему химическому составу)	-	-	-	0,65	0,25	0,11	0,80	0,19

В поровых водах черных глин минерализация равна 0,9-2,22 г/кг (табл. 3). По содержанию преобладающих ионов ($> 25\%$ -экв.) они относятся к водам гидрокарбонатно-хлоридно-натриевого (79I4-1), хлоридно-натриевого типа (79I4-2) и сульфатно-кальциевого типа (C-2-72-I).

Большое содержание ионов натрия в составе поровых вод черных глин (79I4, обр. 1 и 2), достигающее 86-92 %-экв., говорит о том, что в них сохранились следы седиментационных вод морского типа. Противоионами натрия в значительной степени являются хлориды (3I-64 %-экв.) наряду с высоким содержанием гидрокарбонатов (20-54 %-экв.). Количество сульфатов сравнительно небольшое (15-16 %-экв.).

Отмеченные особенности состава черных глин (79I4, обр. 1 и 2) свидетельствуют в пользу точки зрения о прибрежно-морском генезисе их. О влиянии морских вод на формирование черных палеогеновых глин из разреза Страдубка указывает также следующее. Отношение ионов $\frac{K^+}{Na^+}$ в поровых водах образца 79I4-1 весьма близкое к таковому для морских вод, а отношения $\frac{Mg^{2+}}{Ca^{2+}}$ и $\frac{Cl^-}{SO_4^{2-}}$ лежат между значениями их для морских и речных вод, больше приближаясь по отношению $\frac{Mg^{2+}}{Ca^{2+}}$ к составу морских вод (табл. 4). Состав поровых вод черной глины C-2-72-I, залегающей на контакте окисленных песков, сравнительно с водами из проб черных глин 79I4-1 и 79I4-2 опреснены и существенно изменены диагенетическими процессами. Общая минерализация их составляет всего 0,9 г/кг, натрий почти полностью замещен кальцием, удельный вес которого достигает 80 %-экв. В составе вод до 93 %-экв. приходится на сульфаты, образовавшиеся в результате окисления шпирита.

Пестроцветные глины из верхней части разреза у д. Страдубка (образцы C-2-72-2 и 79I4-5) отлагались в мелких пресноводных бассейнах озерно-аллювиального и озерного типа. Их возраст датируется верхним олигоценом полтавской серии (В.К. Лукашев и др., 1974). По механическому составу они отличаются от рассмотренных выше черных глин прибрежно-морского генезиса более высоким содержанием фракции менее 0,001 мм -- до 36,48%. Преобладающий минерал этой фракции -- также каолинит.

По составу поровых вод пестроцветные палеогеновые глины относятся к хлоридно-гидрокарбонатному и сульфатно-гидрокарбонатному кальциево-магниевому типу. Сравнительно малая минерализация поровых растворов, равная 0,2-0,6 г/кг, является следствием формирования этих глин в сильно опресненных бассейнах. Следует отметить, что значение отношения $\frac{Ca^{2+}}{Ca^{2+} + Mg^{2+}}$ для поровых растворов отложений континентального генезиса почти равновеликое с таковым для речных вод БССР (табл. 4).

Изучение поглощенного комплекса страдубских палеогеновых глин (табл. 5) показывает, что все они, невзирая на фациальную принадлежность, обладают небольшой поглощающей способностью. Емкость поглощения их составляет всего 11,48-17,54 мг-экв./100 г породы. Объясняется это малой адсорбирующей емкостью каолинита, который, как отмечалось выше, преобладает в составе глинистых минералов тонкодисперсной части палеогеновых осадков. По 81-86 %-экв. всех поглощенных катионов составляет

кальций; на долю поглощенного магния приходится 13-15%-экв., и лишь 0,46-3,8%-экв. составляет K^+ и 0,17-0,35 -- Na^+ .

Поровые воды неогеновых отложений Полесья изучались на примере озерно-аллювиальных и аллювиальных глинистых пород северного участка Житковичского бурогольного месторождения, из разрезов Дворец Лоевского района, Белановичи и Славинск Петриковского района Гомельской области.

Образование неогеновых отложений связано с условиями застойных пресных водоемов. Представлены они главным образом глинами и алевритами серого, зеленовато-серого и черного цвета, часто с прослоями органического вещества.

Минералогический состав неогеновых глин характеризуется тем, что во фракции менее 0,001 мм господствует монтмориллонит.

Изучавшиеся образования Житковичского месторождения генетически связаны с фацией пойменных и старичных озер (Л.Ф.Ажгиревич и др., 1973). Залегают отложения бурогольного формации на осадках мелководного моря палеогенового возраста. Подошва глинистого горизонта северного участка прослеживается на глубинах 24,5-41,2, кровля -- 25,5-39,0 м. Глины обычно плотные и жирные, постепенно переходящие по простиранию и вверх по разрезу в алевритовые породы с примесью мелкозернистого песка. Их окраска изменяется от светло-серой до черной с шоколадным оттенком. В глинах часто присутствуют обломки лигнита и обугленной растительности. Основную массу глин составляют пелитовые частицы (72,6-95,9%), на долю частиц менее 0,001 мм приходится 48,9-66,6%.

Дворецкий разрез представляет собой естественное обнажение правого берега Днепра. Он интересен с точки зрения восстановления условий осадконакопления на границе неогена-плейстоцена.

Здесь под двумя горизонтами морен (днепровской и окской) и озерно-аллювиальной толщей нижнего антропогена залегают темно-серые, насыщенные органическим веществом пойменные отложения древней аллювиальной свиты, возраст которых до сих пор остается спорным. Однако по данным карпологического и минералогического анализов возможно их отнесение к плиоцену (Е.А.Ильин, 1974; В.К.Лукашев и др., 1974).

Разрезы Белановичи и Славинск Петриковского района Гомельской области представляют собой два близко расположенных обнажения. Пробы черных глин (7608-1, Славинск) и серой глины (7607-2, Белановичи) взяты из одного и того же горизонта верхнемиоценовых глин. В тонкодисперсной фракции глин этих разрезов отмечается высокое содержание монтмориллонита с пакетами хлорита и вермикулита (В.К.Лукашев, 1974).

Как следует из данных табл. 6, поровые растворы изученных пород неогенового возраста характеризуются содержанием минеральных солей от 0,4 до 3,5 г/л. Наименьшую степень минерализации имеют поровые воды бурогольных осадков, а среди глин -- алевритистая глина Д-2-72 (Дворец) и глина из скважины № 4 Давыдовской площади.

При анализе вещественного состава поровых вод неогеновых глин По-

Таблица 5

Состав поглощенного комплекса карбонатных отложений Белоруссии

Место отбора, № раз- реза (скважины) и образца	Глубина, м	Вос- раст	Гене- тичес- кий тип	Порода	Состав поглощенного комплекса мг-экв/100г аб. с. н.										pH
					Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na +	K ⁺	Z погло- щенных катионов	Ca ²⁺ Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺	Mg ²⁺ ·100	Ca ²⁺ +Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺ ·100	
Страдуб- ка	C-2-72: I	12,7	Pg	al-Δ	Глина чер- ная	9,56	1,80	0,02	0,45	11,83	11,36	0,47	15,84	4,14	
	C-2-72;2	15,35	Pg	al	Глина	9,58	1,60	0,04	0,26	11,48	11,18	0,30	14,31	2,68	
	C-4-72;3	7,0-8,0	Pg	al	Глина пест- роцветная	15,14	2,28	0,04	0,08	17,54	17,42	0,12	13,09	0,69	
Дворец,	B-72-I;2	11,20-11,45	Q	lim-Δ	Супесь алеuritи- стая	4,84	1,20	He най- дены	0,08	6,12	6,04	0,08	19,96		
	B-72-I;8	12,20-12,30	Q	lim-Δ	"	3,94	1,28	0,02	0,06	5,30	5,22	0,08	24,52	1,53	
	B-72-I;I	11,20-11,45	Q	lim-Δ	"	4,06	1,02	0,02	0,14	5,24	5,08	0,16	20,07	3,15	
	B-72-2;3	"	Q	lim-Δ	"	5,04	1,68	0,01	0,08	6,81	6,72	0,09	25,00	1,36	
	B-72-3;2	"	Q	lim-Δ	"	4,66	1,11	0,02	0,08	5,87	5,77	0,10	19,23	1,73	
Д-5-72;I	ниже		N	al	Глина	20,66	5,90	0,06	0,46	27,08	26,56	0,52	22,21	1,96	
	Д-2-72;I	20-21	N	al	"	12,34	4,42	0,04	0,28	17,08	16,76	0,32	26,37	1,20	
Бринев, скв.2367;8	63,8		N	lim	Глина чер- ная	23,44	7,93	0,35	0,70	32,42	31,37	1,05	25,28	3,35	5,57
	" " ;II	68,0	N	lim-al	Глина	7,69	2,42	0,13	0,22	10,46	10,11	0,35	23,94	3,46	5,55
" 2390;I	27,0		Q	lim	Глина корич- невая карбо- натная	9,06	3,03	0,04	0,39	12,52	12,09	0,43	25,06	3,56	8,20
" 2410;5	48,6		N	lim	Глина темно- серая	27,14	5,08	0,12	0,32	32,66	32,22	0,44	15,77	1,36	7,43
" " ;9	53,5		N	lim-al	Алеурит глинистый	12,07	3,01	0,12	0,22	15,42	15,08	0,34	19,96	2,25	7,88
" " ;I3	68,0		N	lim-al	"	15,18	4,84	0,16	0,39	20,57	20,02	0,55	24,18	2,75	7,48
" 2433;16	71,0		N	lim-al	Глина светло- серая	10,66	2,62	0,12	0,13	13,53	13,28	0,25	19,73	1,88	5,24
" " ;9	50,5		N	lim	Глина углис- тая	12,91	4,62	0,16	0,40	18,09	17,53	0,56	26,35	3,19	5,88
" " ;10	52,3		N	lim-al	Глина светло- серая	12,54	4,45	0,12	0,23	17,34	16,99	0,35	26,19	2,06	5,78
Бринев, скв.2433;17	69,0		N	al	Песок глини- стый	2,37	1,04	He най- дены	0,05	3,46	3,41	0,05	30,50	1,47	5,67
Анто- поль,	скв.385;3	107,0	N	lim-al	Алеурит карбо- натный	2,90	0,57	1,61	0,18	5,26	3,47	1,79	16,43	51,58	8,65
	" " ;10	150,0	N	lim-al	Алеурит карбо- натно-глинистый	15,53	3,25	0,12	0,40	19,30	18,78	0,52	17,30	2,77	6,84
" 475;I	40,0		N	lim	Глина серая	18,56	3,30	0,38	0,22	22,46	21,86	0,60	15,10	2,74	7,00
" " ;3	57,5		N	lim	Глина черная	28,80	4,50	0,44	0,50	34,24	33,30	0,94	13,51	2,82	5,94
" " ;6	59,0		N	lim	Глина алеври- тистая	20,85	3,14	0,12	0,31	24,42	23,99	0,43	13,09	1,79	7,93
" " ;7	62,0		N	al	Песок углистый	4,75	1,23	0,02	0,05	6,05	5,98	0,07	20,56	1,17	6,26
Богов, скв.1;I	43,6		N	lim	Глина желтая с зеленоватым оттенком	19,26	4,60	0,20	0,22	24,28	23,86	0,42	19,28	1,76	7,34
	" " ;4	50,4	N	lim	"	23,05	3,99	0,56	0,22	27,02	27,04	0,78	14,76	2,88	7,76
" " ;12	62,2		N	lim	Глина серая песчанистая	10,31	2,24	0,21	0,31	12,55	12,55	0,52	17,85	4,14	7,00
" " ;13	65,0	Pg ₃	сморские	Песок глауко- нито-кварцевый, глинистый	13,18	2,41	0,14	0,31	16,04	15,59	0,45	15,46	2,88	8,26	
Вишенки, скв.2,5	I3,0		N	lim	Глина желтова- то-серая с конкре- циями кальцита	26,87	2,30	1,40	0,22	30,79	29,17	1,62	7,88	5,55	8,36
	" II	35,0	N	lim-al	Глина темно- серая песча- нистая	18,95	1,92	0,88	0,63	22,38	20,87	1,51	9,20	7,24	7,89

Продолжение табл. 5

Место отбора, № раз- реза (скважины) и образца	Глубина, м	Воз- раст	Гене- тичес- кий тип	Порода	Состав поглощенного комплекса мг-экв/100 г										pH		
					аб. с. н.					Σ погло- щенных катионов	Ca ²⁺ + Mg ²⁺		Mg ²⁺ · 100	Ca ²⁺ + Mg ²⁺		Na ⁺ + K ⁺ · 100	Ca ²⁺ + Mg ²⁺
					Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺		Na ⁺ + K ⁺						
Вишенки, скв. 17	49,3	N	цм	Глина угли- стая	13,60	2,01	0,29	0,24	16,14	15,61	0,53	12,88	3,40	7,89			
Наровля, скв. 13,9	33,0	N'	цм	Глина желтова- то-зеленая, песчанистая	24,67	5,56	0,30	0,16	30,69	30,23	0,46	18,39	1,52	8,23			
" 10	37,0	N	цм	Глина темно- серая	21,76	4,50	0,22	0,22	26,70	26,26	0,44	17,14	1,68	7,72			
" 12	39,5	N	цм	Глина желто- вато-серая с карбонатными конкрециями	18,01	3,96	0,12	0,13	22,22	21,97	0,25	18,02	1,14	8,20			
" 15	49,2	Рв ₂	морские	Алеврит кар- бонатный	7,21	1,50	0,08	0,63	9,42	8,71	0,71	17,22	8,15	7,94			
" 18,4	15,5	φ	цм	Песок алеври- тисто-глинис- тый	4,05	1,14	0,02	0,23	5,44	5,19	0,25	21,96	4,82	5,09			
" 9	26,0	N		Глина светло- серая алеври- тистая	22,61	2,92	0,12	0,19	25,84	25,53	0,31	11,44	1,21	7,69			
" 14		N		"	14,18	2,23	0,12	0,21	16,74	16,41	0,33	13,59	2,01	7,59			
" 16		N		"	13,75	1,93	0,03	0,14	15,85	15,68	0,17	12,31	1,08	7,54			
" 17		N		"	24,41	4,76	0,30	0,26	29,73	29,17	0,56	16,32	1,42	7,04			

лесья следует отметить общую закономерность — сульфатный тип минерализации (табл. 6). Преимущественно сульфатный тип характерен и для буроугольных образований. Содержание иона SO_4^{2-} в поровых водах глин достигает 91%-экв. На долю хлорид-иона приходится 5-12%-экв., и лишь в одном образце (7608-1) удельный вес хлоридов достигает 24%-экв. Гидрокарбонаты иногда вообще отсутствуют в составе поровых вод (7916, обр. I, Дворец), а в целом удельный вес их, подобно хлору, небольшой.

Характерная особенность геохимической обстановки третичного осадко-накопления на территории Полесья — эрозия меловых и девонских карбонатных отложений. За счет этого происходил повышенный привнос щелочноземельных элементов в бассейны седиментации. Этим, по всей вероятности, обусловлено весьма высокое содержание кальция и магния в составе поровых вод изучавшихся неогеновых глин, достигающее 74%-экв. для Ca^{2+} и 31%-экв. для Mg^{2+} . Лишь в составе поровых вод алевроитовой глины, отобранной близ д. Славинск (7608-1), ионы кальция и магния подчинены натрию (сульфатно-натриевый тип), возможно, из-за особенностей механического состава этой глины. Как указывают (К.И. Лукашев и др., 1974), с увеличением алевроитовой фракции возрастает роль Na в составе поровых вод.

Повышенный привнос щелочноземельных элементов из разрушавшихся меловых и девонских карбонатов в бассейны седиментации обусловил также высокое содержание кальция и магния в поглощенном комплексе неогеновых глин Полесья (табл. 5).

Изучался состав поглощенного комплекса озерных и озерно-аллювиальных осадков неогеновой толщи участков Бринев, Ельск, Антополь и разреза Дворец (табл. 5). Во всех без исключения образцах резко преобладает кальций (55-87%), а сумма кальция и магния составляет 97-99% от суммы всех поглощенных катионов. Содержание поглощенных щелочных элементов весьма мало, при этом поглощенного калия в основном больше, чем натрия.

Общая емкость поглощения колеблется в широких пределах — от 3,46 до 34,24 мг-экв./100 г абсолютно сухой породы, что связано с различиями в литологическом составе пород, минеральном составе тонкодисперсной фракции, а также в содержании органического вещества; в некоторых случаях сказывается влияние карбонатного материала.

Так, на Бриневском буроугольном месторождении наибольшей поглощающей емкостью обладают образцы глин из скважин 2410 (обр. 5 — 32,66 мг-экв./100 г) и 2367 (обр. 8 — 32,42 мг-экв./100 г). В первом случае имеет место высокое содержание фракции менее 0,001 мм (59,44%), и в ассоциации глинистых минералов преобладает монтмориллонит (~70%). Во втором случае поглощающая способность связана со значительным количеством органического вещества. Высокой поглотительной способностью (максимальной для изучавшихся неогеновых осадков) обладают глины, в составе которых сравнительно высокое содержание таких активных адсорбентов, как монтмориллонит и органическое вещество (глины антопольского участка из скважины 475, обр. 3). Минимальной поглощающей способностью

обладает глинистый песок, в котором глинистые компоненты обнаружены в небольшом количестве и представлены только каолинитом (бриневский участок, скв. 2433, обр. 17). Сравнительно низкой поглощающей способностью характеризуется и озерно-аллювиальные алевриты, что также связано с преобладанием каолинита в ассоциации глинистых минералов (антопольский участок, скв. 385, обр. 3); в известной мере адсорбцию понижает карбонатное вещество, блокирующее поверхность глинистых частиц.

Несмотря на широкую вариабельность поглощающей способности изучавшихся неогеновых осадков, в целом поглощающая емкость неогеновых глин выше палеогеновых, что отражает различия минерального состава — преимущественно каолинитовый состав палеогеновых глин и монтмориллонитовый неогеновых.

Нами сделана попытка реконструировать химический состав растворов,

Первые растворы неогено

Место отбора	Обна- жение	Обра- зцы	pH породы	pH р-ра	Единица измерения	Na ⁺	K ⁺
Белановичи	7607	2		7,23	мг-экв/л	4,70	2,57
					г/л	0,1081	0,1002
					%-экв.	12,9	7,0
Славинск	7608	1		7,92	мг-экв/л	12,22	2,57
					г/л	0,2810	0,1002
					%-экв.	64,3	13,5
Дворец	7916	1		4,40	мг-экв/л	6,99	0,33
					г/л	0,1608	0,0129
					%-экв.	13,0	0,6
Дворец	Д-2-72	1	7,85	7,17	мг-экв/кг	0,16	0,07
					г/кг	0,0036	0,0027
					%-экв.	1,3	0,6
Житковичи	1018	1	6,24	6,31	мг-экв/кг	0,77	0,04
					г/кг	0,0178	0,0017
					%-экв.	4,9	0,2
Житковичи	1018	2	6,50	7,35	мг-экв/кг	0,79	0,10
					г/кг	0,0181	0,0039
					%-экв.	11,0	1,4
Житковичи	1018	3	6,67	7,63	мг-экв/кг	0,61	0,15
					г/кг	0,0141	0,0058
					%-экв.	11,8	2,9
Давыдовская площадь	4				мг-экв/л	Σ 1,40	
					г/л	0,0322	
					%-экв.	10,51	

равновесных данному составу поглощенного комплекса осадков, изучавшихся по методу Н.С. Спиро и К.С. Бонч-Осмоловской (1961). Для этого были использованы адсорбционные кривые, полученные указанными исследователями. Однако содержание отдельных компонентов в составе поглощенных оснований изучавшихся нами глин оказалось вне пределов концентраций растворов, которыми Спиро и Бонч-Осмоловская пользовались при получении адсорбционных кривых. Тем не менее можно сказать, что преобладание поглощенных кальция и магния во всех исследованных породах наряду с низкими значениями коэффициентов магниальности (7,88-30,50, табл. 5) свидетельствует о сравнительно небольших концентрациях равновесных растворов и их щелочноземельном составе (условия пресных водоемов).

Изучавшиеся плейстоценовые отложения Полесья представлены лессовыми породами, озерно-аллювиальными глинами, супесями и суглинками (разрезы

Таблица 6

вых отложений юга Белоруссии

Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	Σ _к , мг-экв/л	Σ _а , мг-экв/л	M, г/кг
19,45	9,79	29,02	4,32	3,00			
0,3898	0,1189	1,3930	0,1531	0,1830	36,51	36,34	2,4461
53,3	26,8	79,8	11,8	8,2			
3,96	0,25	10,14	4,61	4,25			
0,0794	0,0030	0,4867	0,1634	0,2593	19,00	19,00	1,3730
20,8	1,3	53,4	24,3	22,4			
29,86	16,68	49,14	4,72	Не найдены			
0,5984	0,2026	2,3587	0,1673	"	53,86	53,86	3,5007
55,4	31,0	91,2	8,8	"			
8,26	3,46	9,97	0,89	2,07			
0,1644	0,0421	0,4790	0,0316	0,1265	11,95	12,93	0,8499
69,1	29,0	77,1	6,9	16,0			
11,73	3,21	15,53	1,52	0,31			
0,2350	0,0390	0,7459	0,0538	0,0189	15,75	17,36	1,1121
74,5	20,4	89,4	8,8	1,8			
5,17	1,14	4,96	1,76	1,23			
0,1037	0,0138	0,2383	0,0624	0,0750	7,20	7,95	0,5152
71,8	15,8	62,4	22,1	15,5			
2,31	2,09	0,43	3,90	2,16			
0,0463	0,0254	0,0205	0,1381	0,1332	5,16	6,49	0,3834
44,8	40,5	6,6	60,1	33,3			
7,56	4,37	Не найдены	2,83	10,50			
0,1515	0,0532	"	0,1006	0,6405		13,39	0,6578
56,71	32,78	"	21,23	78,77			

Дворец, Борхов Ров Речицкого района (Л.И.Матвеева, 1973) и Переделки Лоевского района Гомельской области и др.).

Лессовые признаки в осадках формируются при наличии пылеватого материала, карбонатов и фациально-геохимической среды, способствующей их накоплению.

Исследовался состав поровых растворов из лессовых пород, находящихся в субаэральной зоне и подверженных в настоящее время активному влиянию гипергенных процессов, а также лессовые отложения озерного генезиса, образовавшиеся в перигляциальной зоне наступавшего ледника и покрытые мощной толщей отложений. Последние были обнаружены в ряде пунктов

Поровые растворы плейсто

Место отбора	Обна-женке и глубина	Обра-зец	рН породы	рН р-ра	Единица измерения	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺
Дворец	В-72-1	2	8,78	7,38	мг-экв/кг	0,38	Не найдены	3,81
					г/кг	0,0088	"	0,0763
					%-экв.	6,3	"	62,9
	В-72-1	8	8,57	7,67	мг-экв/кг	1,49	0,02	3,34
					г/кг	0,0343	0,0009	0,0669
					%-экв.	17,1	0,2	39,8
	В-72-2	3	8,72	6,68	мг-экв/кг	0,14	0,02	2,45
					г/кг	0,0032	0,0007	0,0491
					%-экв.	3,6	0,5	63,5
Зборово	7432	9		6,17	мг-экв/л	3,15	2,57	29,21
					г/л	0,0724	0,1002	0,5854
					%-экв.	6,1	5,0	56,8
Борхов Ров	5040	12		7,12	мг-экв/л	12,74	0,33	11,34
					г/л	0,2930	0,0129	0,2272
					%-экв.	39,7	1,0	35,3
Пере-делки	19,0 м				мг-экв/л	Σ 1,77		6,10
					г/л	0,0407		0,1222
					%-экв.	12,06		41,6
Лубечь	1,3 м				мг-экв/л	Σ 5,56		1,72
					г/л	0,1279		0,0345
					%-экв.	55,6		17,2
	3,6 м				мг-экв/л	Σ 2,97		1,72
					г/л	0,0683		0,0345
					%-экв.	38,3		22,2
	12,4 м				мг-экв/л	Σ 2,99		5,44
					г/л	0,0688		0,1091
					%-экв.	19,4		35,2

(Переделки, Дворец, долина р.Марьянка около Шклова и др.).

Разрез Переделки представляет собой естественное обнажение правого берега р.Днепр и находится в районе одноименного села в Лоевском районе Гомельской области БССР. Он подробно описан в работе (Е.П.Мандер, 1970). Здесь под горизонтом днепровской морены залегает озерная толща, сложенная на отдельных участках лессовидными супесями. Из них с глубины 19,0 м был отобран монолит № 1. Разрез Дворец находится примерно в 20 км севернее разреза Переделки. На глубине 8-9 м под толщей морены залегает прослой озерных отложений мощностью до 3-3,5 м, сложенных в центральной части лессовидными отложениями (монолиты № 2 и № 3).

Таблица 7

поровых отложений впа Белоруссии

Mg ²⁺	Fe ²⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	Σ _к , мг-экв/ кг	Σ _а , мг-экв/ кг	M, г/кг
1,03	0,84	1,99	3,53	0,76			
0,0125	0,0234	0,0955	0,1252	0,0466	6,06	6,28	0,3644
17,0	13,9	31,7	56,2	12,1			
2,35	1,20	2,39	4,98	1,82			
0,0286	0,0337	0,1151	0,1766	0,1110	8,40	9,19	0,5671
28,0	14,3	26,0	54,2	19,8			
1,25	Не найдены	0,28	0,96	2,56			
0,0152	"	0,0136	0,0340	0,1564	3,86	3,80	0,2722
32,4	"	7,4	25,3	67,4			
16,46		49,14	1,33	0,92			
0,2000		2,3587	0,0471	0,0561	51,39	51,39	3,4199
32,0		95,6	2,6	1,8			
7,70		20,36	6,37	5,38			
0,0936		0,9773	0,2258	0,3283	32,11	32,11	2,1581
24,0		63,4	19,8	16,8			
6,80	Не найдены	9,87	4,80				
0,0827	"	0,3500	0,2928			14,67	0,8884
46,4	"	67,3	32,72				
2,72	"	3,95	6,05				
0,0331	"	0,1400	0,3696			10,00	0,7051
27,2	"	39,5	60,5				
3,06	"	3,95	3,80				
0,0372	"	0,1400	0,2318			7,75	0,5118
39,5	"	51,0	49,0				
7,02	"	11,85	3,60				
0,0853	"	0,4200	0,2196			15,45	0,9028
45,4	"	76,7	23,3				

Разрез, представляющий субаэральные условия, находится на окраине поселка Любеч УССР, на левом берегу Днепра, примерно в 30–40 км к югу от обнажения Переделки. Описание разреза дано в работе (К.И.Лукашева, 1974). Из этого обнажения отобраны три монолита (№ 4 — с глубины 1,3 м, № 5 — 3,6 м, № 6 — 12,4 м).

Воды, дренирующие лессовые отложения БССР, а также воднорастворимые соединения и поглощенный комплекс последних изучены ранее (К.И.Лукашев, 1961). Они относятся в основном к гидрокарбонатному типу со смешанным катионным составом. Встречаются также гидрокарбонатно-магниевые-кальциевые и гидрокарбонатно-магниевые-кальциевые незначительной минерализации (0,2–0,5 г/л) воды. Изучение воднорастворимых солей в вытяжках из лессовых пород в бассейне Верхнего Днепра, в районе г.Мстиславля (водораздел) с глубин 4,5–5,9 м свидетельствует об их гидрокарбонатно-кальциевом составе. Содержание HCO_3^- в них колеблется от 36,6 до 109,8 мг/л, SO_4^{2-} — от 93 до 130,4 и Cl^- — от 5,8 до 11,5 мг/л.

При анализе поровых растворов, отжатых из лессовых пород (табл. 7), обращает на себя внимание то, что среди анионов господствует хлор и эти растворы хлоридно-гидрокарбонатные (разрезы Переделка и Любеч). Поровые растворы из монолита № 4 из зоны современного почвообразования отличаются как в анионной (гидрокарбонатно-хлоридные), так и в катионной части (натриево-магниевые).

К.И.Лукашев и В.К.Лукашев (1974) предлагают следующие гипотезы, объясняющие состав поровых вод лессовых отложений. Повышенное содержание хлора в них может быть связано с испарительной концентрацией, так как в этих породах не образуется постоянный водоносный горизонт в силу их субаэрального расположения. Вместе с тем лессы являются пористыми и водопроницаемыми. Возможно, периодическое смачивание приводит к эффекту "отрицательной" адсорбции, который был получен Н.И.Горбуновым (1948), когда после взаимодействия раствора с твердой минеральной фазой концентрация хлора в нем увеличивается. Причиной может быть также захват хлора в момент быстрой коагуляции коллоидов.

В лессовидных отложениях БССР имеются многочисленные точечные железисто-марганцевые новообразования, которые в условиях среды, свойственной лессам (рН около 7), могут быть положительно заряженными и удерживают хлор.

Наличие ионов натрия в изучаемых растворах можно в известной мере объяснить выщелачиванием калиево-натриевых полевых шпатов, значительное количество которых содержится в лессовых породах БССР. Источником поступления SO_4^{2-} в поровые воды этих пород авторы считают гипс и пирит ледниковых отложений, с которыми лессовые отложения БССР имеют тесную связь. Ледниковые отложения в свою очередь могли унаследовать эти минералы из подстилающих их пестроцветных девонских отложений и доломитов. Это могло стать причиной возникновения сульфатных вод пестрого катионного состава.

Лессовые породы из разреза Дворец содержат много карбонатных ново-

образований, что, вероятно, обусловлено падением парциального давления CO_2 в подземных водах и пересыщением раствора карбонатным веществом. Состав поровых растворов дворцких лессовых пород щелочноземельный с преобладанием кальция. В них обнаружены ионы железа, что указывает на восстановительные условия среды, а также на то, что они хорошо забуферированы. Только этим, по нашему мнению, можно объяснить присутствие железа в растворе при pH 7.

В отличие от палеоген-неогеновых отложений во фракции менее 0,001 мм плейстоценовых отложений господствует гидрослюда. Минерализация поровых растворов изучавшихся плейстоценовых отложений составляет 0,15–0,96 г/л, а в одном случае достигает 3,3 г/л (Л.И. Матвеева, 1973). По составу преобладающих компонентов (>25%-экв.) это гидрокарбонатно-хлоридные кальциевые, натриевые, хлоридно-сульфатные, магниевые-натриевые и хлоридно-гидрокарбонатные кальциево-магниевые воды.

Сравнивая химический состав поровых растворов и грунтовых вод, Л.И. Матвеева (1973) установила, что минерализация последних, как правило, всегда ниже, чем поровых растворов. В ионном составе грунтовых вод преобладает гидрокарбонат и кальций; сульфат-ион здесь не играет сколь-

Таблица 8
Состав поглощенного комплекса фракции < 0,001,
мг-экв/100 г породы

Место отбора	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	Емкость
Горный	4,84	6,57	0,30	0,64	12,35
Зборово	17,39	8,07	0,75	2,46	28,67
Борхов Ров	52,19	23,40	3,96	4,42	83,93
Пугачево	79,41	32,98	1,95	9,88	124,23

ко-нибудь значительной роли в их характеристике.

Адсорбционные процессы в озерно-аллювиальных глинах обусловлены главным образом глинистыми минералами и в меньшей степени органическим веществом (в связи с незначительным его содержанием). Емкость поглощения глинистой фракции (< 0,001 мм) колеблется от 12,35 до 124,23 мг-экв/100 г фракции. Высокая адсорбционная способность отдельных образцов связана со значительным содержанием монтмориллонита и высокой степенью дисперсности частиц фракции < 0,001 мм. Преобладают поглощенные катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} . На долю поглощенных Na^+ приходится 0,30–1,95 и K^+ — 0,64–9,88% от общей емкости породы (табл. 8). Л.И. Матвеева (1973) считает, что несмотря на то что обменные процессы и играют роль в формировании химического состава поровых растворов и маломинерализованных подземных вод, однако накопление в них оснований Ca , Mg , Na и K происходит главным образом за счет гидролитического расщепления силикатов, привноса их (катионов) инфильтрационными водами. Как установлено, поведению натрия в поровых растворах в общих чертах соответствует

поведение сульфат-иона, а поведению кальция — HCO_3^- . По-видимому, первые два иона находятся в растворе преимущественно как компоненты легкорастворимого сернокислого натрия, а два других — бикарбоната кальция. Относительное содержание Ca^{2+} и HCO_3^- определяется системой карбонатного равновесия и лимитирует накопление в растворе сульфатов.

Поровые растворы и поглощенные основания кайнозойских отложений Прибалтики

Геологическое развитие территории Белоруссии в кайнозое имело общие черты с геологическим развитием Прибалтики. На территории Прибалтики широко развиты палеогеновые и неогеновые отложения, формировавшиеся в сходных с Белоруссией палеоклиматических условиях, но с разным источником сноса. Здесь широко представлены осадки, генетически связанные с морскими, континентальными и переходными (приморскими) фациальными условиями. Это обуславливает важность геохимического изучения кайнозойских отложений Прибалтики и сопоставление с данными, полученными для Белоруссии.

Среди исследовавшихся кайнозойских отложений Прибалтики выделяются три комплекса осадков — палеогеновый морской, неогеновый буроугольный и плейстоценовый ледниковый.

Палеоген-неогеновые отложения изучались в ряде обнажений Калининградской области вдоль побережья (Самбийский полуостров): г.п. Светлогорск, Донское и в карьере Янтарного комбината в поселке Янтарный. Плейстоценовые — преимущественно из обнажений на побережье Балтийского моря в районе Вентспилса Латвийской ССР, частично в Калининградской области (г.п. Лесное).

Наиболее полно палеоген-неогеновые отложения представлены в карьере Янтарного комбината в поселке Янтарный. Как следует из полученных нами данных (В.К. Лукашев и др., 1974), толща представлена отложениями двух циклов. Изучались отложения верхнего цикла. Здесь на серых глинах, отлагавшихся в нормальной морской фациальной обстановке, и на отложениях "дикая земля", которая представлена голубовато-серой глиной с гнездами песка, с постепенным переходом залегают породы горизонта "голубая земля" (основной янтароносный горизонт). Вопрос о том, к какой фациальной обстановке относятся отложения "голубая земля", является спорным. По В. Балтакису (1966), они образовались в понижениях зоны шельфа. В. Катинас (1966) считает их передней частью дельты. В северном и северо-восточном направлениях от Янтарного "голубая земля" фациально замещается глауконитово-кварцевыми песками. Мощность горизонта "голубая земля" от I до II м. Здесь встречаются конкреции пирита-марказита, мелкие желваки и зерна фосфоритов, обломки костей рептилий, рыб и другие остатки. На "голубой земле" залегают отложения "верхнего пльвуна" мощностью 2–26 м. Это плохо отсортированные крупно- и среднезернистые пески, которые в местах разгрузки грунтовых вод сцементированы окислами железа

и получили название "крант". В юго-западном направлении отложения верхнего пльвуна фациально замещаются "голубой землей".

В южной части Самбийского полуострова на отложениях "голубая земля" залегают отложения "серая (белая) стена" (распространены не повсеместно). Мощность ее 3–14 м, представлена она бурыми и серыми слюдистыми алевролитами с обуглившимися растительными остатками и мелкими обломками янтаря. По В.И. Балтакису (1966), это отложения полукрытой лагуны, а по В. Катинасу (1966), пойменно-болотная фация.

Отложения "зеленая стена" соответствуют краткой ингрессии моря, которая произошла в олигоцене, и по мнению В. Катинаса (1966, 1971), близки по времени и внешнему виду харьковским отложениям Днепровско-Донецкого бассейна. В разрезе Янтарном эти отложения имеют мощность 0,4–0,6 м и представлены разнозернистыми, преимущественно средне- и мелкозернистыми песками с глинистой примесью, серыми конкрециями фосфорита и крупными обломками янтаря. Выше по разрезу залегают отложения бурогольной формации.

Таблица 9

Содержание и соотношение различных форм серы в отложениях карьера "Янтарный"

Отложение	№ пробы	% на абсолютно сухое вещество			Соотношение сульфидных форм к сульфатным
		S сульфатная	S сульфидная (общее содержание)	S пиритов	
"Голубая земля"	КЛ-8-1	1,09	0,08	0,06	0,06
"Серая стена"	КЛ-8-6	0,74	0,38	0,50	0,50
"Зеленая стена"	КЛ-8-4	1,12	0,24	0,23	0,23

Поровые растворы и поглощенные основания изучались в пробах пород горизонтов "дикая земля", "голубая земля", "серая (белая) стена" и "зеленая стена" (К.И. Лукашев и др., 1974). Из отложений "дикая земля" (верхний эоцен) — базальный горизонт прусской свиты — исследовались голубовато-серые глины с гнездами песка и включениями фосфоритов (обн. 105, обр. 3, поселок Донское).

По преобладающему содержанию ионов (>25%-экв.) поровые растворы относятся к сульфатно-кальциевым водам. Количество ионов Na^+ и Cl^- довольно значительное — около 17%-экв. В составе этих вод 11,58%-экв. гидрокарбоната и столько же ионов магния. Общая минерализация растворов 0,7 г/кг (10,7 мг-экв. анионов).

Поглощенный комплекс имеет щелочноземельный состав с резким преобладанием $\sum \text{Ca} + \text{Mg} = 93\%$. Отложения "голубая земля", возраст которых, согласно В.К. Лукашеву (1974), не моложе верхнего эоцена, представлены песчанистыми породами со значительной примесью глинистых частиц (фракция менее 0,01 мм достигает 27%). В вещественном составе присутствуют сульфиды железа, при этом отношение сульфидных форм серы к сульфатным свидетельствует о том, что основная масса сульфидных минералов окисле-

на (табл. 9). Следствием окисления сульфидов железа и последующего их гидролиза является значительное содержание окислов железа в химическом составе осадков горизонта "голубая земля" (Fe_2O_3 — 5,58 %; отношение $FeO/Fe_2O_3 = 0,17$) (табл. 10).

В целом химический состав пород "голубая земля" (табл. 10) характеризуется высоким содержанием Al_2O_3 (9,71%), являющегося преобладающим после SiO_2 (72,94%) компонентом. Количество CaO и MgO равно соответственно 0,75 и 1,21, а K_2O и Na_2O — 2,03 и 0,29%; карбонаты отсутствуют. Процент органического вещества составляет 0,78.

Изучение отношения сульфидных форм серы к сульфатным, а также закисного железа к окисному свидетельствует о глубоком окислении осадков. Учитывая это, следовало бы ожидать, как указывает А.П.Кржков (1968), наличие ионного закисного, а возможно, и окисного железа в поровых водах. Однако отсутствие таковых наряду со слабощелочной средой растворов и присутствие в их составе гидрокарбонатов говорит, по-видимому, о контакте осадков с пресными водами. Авторы склоняются к мнению о формировании отложений "голубая земля" в условиях смешения морских и пресных вод. Этим, по всей вероятности, можно объяснить сравнительно небольшую минерализацию поровых растворов этих отложений, которая по сумме солей (1,6–5,3 г/кг, КЛ-8, обр. 1 и обн. 192, обр. 4) приближается к таковой

растворов континентальных глин, лежащих выше по разрезу (КЛ-8, обр. 7, табл. II). По солевому составу поровые воды отложений "голубая земля" относятся к сульфатно-кальциево-магниевым и сульфатно-хлоридно-кальциевым.

Отложения "серая стена" (КЛ-8, обр. 6), "зеленая стена" (КЛ-8, обр. 4) так же, как отложения "голубая земля", бескарбонатны, имеют песчано-алевритовый состав, но в отличие от "голубой земли" в них меньше глинистых компонентов. Это отражается на химическом составе — сравнительно высокий процент SiO_2 (до 78,31) и более низкий Al_2O_3 (6,91–7,00), MgO (0,77–0,89) и K_2O (1,82–1,85). В них больше, чем в "голубой земле", сульфидных и меньше сульфатных форм серы, им свойственны более высокие величины отношения FeO/Fe_2O_3 (0,20–0,22). Общая минерализация растворов отложений "серая стена" в 17 раз выше, чем минерализация растворов "голубой земли". Сумма анионов равна 1427,67 мг-экв/кг (табл. II). Состав их сероокисло-железистый с весьма малым содержанием ионов кальция, магния, натрия. Реакция среды кислая — pH 2,36.

Из-за аналитических трудностей нам не удалось определить состав поровых растворов отложений "зеленая стена". Для того чтобы получить хотя бы ориентировочное суждение о них, нами использованы водные вытяжки. Можно сказать, что отложения "зеленая стена", как и отложения "серая

Результаты валового анализа,

Образец	SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	MnO
КЛ-1, обр. 9	55,06	0,66	7,10	1,35	0,25	0,93	0,02
КЛ-4, обр. 3	65,90	0,89	1,21	0,98	0,11	0,58	0,01
КЛ-4, обр. 16	78,97	0,86	0,57	0,68	0,11	0,56	0,01
КЛ-4, обр. 17	24,26	0,49	3,24	Не определялось	0,13	Не найдены	Следы
КЛ-4, обр. 25	58,41	0,72	3,80	"	0,48	0,71	0,01
КЛ-5, обр. 2	74,78	0,50	3,09	1,39	4,02	1,45	0,03
КЛ-5, обр. 7	57,12	0,48	3,30	0,89	10,28	2,75	0,05
КЛ-8, обр. 1	72,94	0,50	5,58	1,09	0,75	1,21	0,02
КЛ-8, обр. 2	59,19	0,59	6,07	1,46	0,87	1,29	0,02
КЛ-8, обр. 3	65,49	0,56	5,23	1,19	0,51	1,30	0,02
КЛ-8, обр. 4	73,14	0,32	7,12	1,44	0,77	0,89	0,02
КЛ-8, обр. 6	78,31	0,58	3,91	0,95	0,47	0,77	0,02
КЛ-8, обр. 7	70,70	0,86	1,21	1,14	0,35	0,64	0,01
КЛ-8, обр. 8	85,71	0,61	0,79	0,46	0,18	0,20	0,02
ВС-1, обр. 1	62,25	0,35	2,09	0,76	8,70	3,18	0,05
ВС-2, обр. 1	54,68	0,41	2,39	1,05	10,38	4,16	0,07
ВС-3, обр. 1	63,33	0,36	2,17	1,07	8,03	2,44	0,06
ВС-3, обр. 2	67,68	0,37	1,99	0,84	7,32	1,65	0,06
ВС-3, обр. 4	73,03	0,31	1,00	0,55	7,08	1,60	0,04
ВС-5, обр. 2	50,13	0,50	2,60	2,14	11,74	3,26	0,10

Таблица 10

% на абсолютно сухую навеску

Al_2O_3	п.п.п.	H_2O	SO_3	CO_2	Na_2O	K_2O	Σ
17,54	12,94	2,73	8,74	Не найдены	0,22	2,27	107,08
16,93	10,69	1,51	0,88	"	0,14	2,40	100,61
9,51	7,03	0,95	0,39	"	0,42	1,58	100,79
3,85	67,71	4,21	0,10	Не определялось	0,07	0,18	100,03
11,50	22,27	3,11	0,37	"	0,07	1,34	99,68
6,08	5,08	0,99	0,57	3,38	0,59	2,21	99,83
8,51	11,71	1,30	1,88	9,28	0,68	2,25	99,90
9,71	3,98	2,05	3,48	Не найдены	0,29	2,03	101,58
16,24	9,93	2,62	7,59	"	0,16	2,23	105,64
14,03	8,06	2,46	5,27	"	0,20	2,07	103,93
7,00	4,78	2,31	3,95	"	0,15	1,85	102,73
6,91	4,22	1,76	2,93	"	0,33	1,82	101,22
13,49	8,32	1,43	0,67	"	0,14	2,35	99,88
7,44	2,47	0,46	0,13	"	0,05	1,93	99,99
8,63	10,05	0,59	Не найдены	8,85	0,79	2,72	99,52
9,84	12,63	0,70	0,27	10,39	0,85	2,80	99,53
9,87	8,27	0,83	0,22	6,85	0,87	2,63	99,32
8,67	7,66	0,65	0,15	6,13	1,05	2,30	99,74
6,56	7,52	0,22	0,09	6,61	0,81	1,89	99,49
11,81	13,52	1,00	0,31	11,35	0,84	2,94	99,89

Таблица II

кайнозойских отложений Прибалтики

Поровые растворы

Место отбора	Обнаже- ние	Обра- зец	pH породы	pH р-ра	Единица измерения	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺
Карьер Янтарный	КЛ-8	7	6,38	6,00	мг-экв/кг	24,67	0,55	44,81
					г/кг	0,5674	0,0214	0,8914
					%-экв.	25,5	0,6	46,4
"	2	5,78	3,27	3,27	мг-экв/кг	7,07	3,05	Не най- дены
					г/кг	0,1627	0,1194	
					%-экв.	3,3	1,4	
"	3	2,80	2,92	2,92	мг-экв/кг	11,83	3,89	40,43
					г/кг	0,2720	0,1522	0,8102
					%-экв.	4,3	1,4	14,8
"	6	2,36	2,36	2,36	мг-экв/кг	41,88	Не найде- ны	35,00
					г/кг	0,9632		0,7014
					%-экв.	-	"	-
"	Г	4,41	7,36	7,36	мг-экв/кг	7,84	2,15	41,06
					г/кг	0,1804	0,0840	0,8229
					%-экв.	11,1	3,0	58,2
"	102	4	7,38	7,95	мг-экв/кг	2,71	0,96	20,31
					г/кг	0,0623	0,0374	0,4070
					%-экв.	10,9	3,8	81,9
Донское	105	3	7,47	7,27	мг-экв/кг	1,81	0,35	7,11
					г/кг	0,0416	0,0136	0,1425
					%-экв.	17,2	3,3	67,8
Светлогорск	КЛ-4	25	3,59	3,77	мг-экв/кг	2,60	1,00	24,03
					г/кг	0,0598	0,0393	0,4816
					%-экв.	4,7	1,8	43,8
"	17	3,25	3,67	3,67	мг-экв/кг	Не определялись		14,30
					г/кг	"		0,2866
					%-экв.	"		-
"	16	3,03	4,51	4,51	мг-экв/кг	"		7,85
					г/кг	"		0,1573
					%-экв.	"		-
"	3	3,62	3,96	3,96	мг-экв/кг	5,18	3,41	23,46
					г/кг	0,1192	0,1333	0,4701
					%-экв.	6,0	4,0	27,2
Лесное	КЛ-5	7	7,56	7,25	мг-экв/кг	4,52	2,12	18,92
					г/кг	0,1039	0,0830	0,3791
					%-экв.	7,2	3,4	30,0
"	2	7,87	4,82	4,82	мг-экв/кг	5,90	2,58	41,57
					г/кг	0,1356	0,1011	0,8330
					%-экв.	5,6	2,5	39,7

Mg ²⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	Σ _к мг-экв/кг	Σ _а мг-экв/кг	M, г/кг
26,63	Не найде- ны	Следы	40,83	55,42	0,84			
0,3237	"	"	1,9611	1,9649	0,0513	96,66	97,09	5,7812
27,6	"	"	42,0	57,1	0,9			
136,14	66,41	"	206,65	30,03	-			
1,6549	1,8544	"	9,9257	1,0648	-	212,67	236,68	14,7819
64,0	31,2	"	87,3	12,7	-			
90,02	126,86	1,19	282,79	31,34	-			
1,0943	3,5423	0,0326	13,5829	1,1114	-	273,72	314,13	20,5979
32,9	46,3	0,4	90,0	10,0	-			
92,59	1455,63	2,49	1334,98	92,71	-			
1,1255	40,6471	0,0685	64,0782	3,2870	-			110,88
19,55	Не найде- ны	Следы	77,62	1,82	3,67			
0,2377	"	"	3,7286	0,0647	0,2238	70,60	83,11	5,3421
27,7	"	"	93,4	2,2	4,4			
0,82	-	-	14,42	9,60	0,97			
0,0100	-	-	0,6922	0,3403	0,0592	24,80	24,99	1,6084
3,3	-	-	57,7	38,4	3,9			
1,22	-	-	7,64	1,82	1,24			
0,0148	-	-	0,3672	0,0645	0,0756	10,49	10,70	0,7198
11,6	-	-	71,4	17,0	11,6			
27,00	Следы	0,18	57,46	2,80	-			
0,3282	"	0,0048	2,7602	0,0993	-	54,81	60,26	3,7732
49,3	"	0,3	95,4	4,6	-			
4,43	"	9,87	45,98	3,20	-			
0,0539	"	0,2712	2,2088	0,1133	-			
2,57		1,43	24,43	4,18	-			
0,0312		0,0394	1,1734	0,1483	-			
32,92	21,06	0,27	96,36	7,02	-			
0,4002	0,5882	0,0075	4,6286	0,2489	-	86,30	103,38	6,5960
38,2	24,4	0,3	93,2	6,8	-			
37,24	Не найде- ны	0,20	56,74	6,66	3,13			
0,4527	"	0,0054	2,7254	0,2361	0,1912	63,00	66,53	4,1868
59,1	"	0,3	85,3	10,0	4,7			
23,59	30,68	0,31	102,31	12,73	-			
0,2869	0,8566	0,085	4,9141	0,4512	-	104,63	115,04	7,5869
22,6	29,3	0,3	88,9	11,1	-			

Место отбора	Обнаже- ние	Обра- зец	pH породы	pH р-ра	Единица измерения	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺
"	IO6	I	8,19	7,62	мг-экв/кг г/кг %-экв.	2,50 0,0575 6,4	0,88 0,0343 2,2	34,52 0,6918 88,0
Лабрагс	BC-I	I	8,35	7,54	мг-экв/кг г/кг %-экв.	3,23 0,0742 22,9	1,16 0,0267 8,2	7,69 0,1541 54,6
"	BC-2	I	8,12	7,83	мг-экв/кг г/кг %-экв.	3,27 0,0752 22,0	0,77 0,0303 5,2	7,06 0,1416 47,5
"	BC-3	I	8,13	7,41	мг-экв/кг г/кг %-экв.	3,40 0,0783 24,6	0,47 0,0184 3,4	5,36 0,1075 38,7
"	BC-3	2	8,13	2,30	мг-экв/кг г/кг %-экв.	3,87 0,0890 9,1	0,30 0,0116 0,7	17,20 0,3447 40,6
Улмале	BC-5	2	8,03	7,52	мг-экв/кг г/кг %-экв.	1,94 0,0445 5,8	0,74 0,0290 2,2	25,33 0,5076 76,2

стена", претерпели существенные изменения, водные вытяжки содержат преимущественно сульфаты железа, среда их кислая. Состав водно-спиртовой вытяжки, полученной из отложений "зеленая стена" (в %-экв.), следующий: Na⁺ — 0,4, K⁺ — 0,1, Ca²⁺ — 0,8, Mg²⁺ — 14,0, Fe⁺ — 56,7, Al³⁺ — 28,0, SO₄²⁻ — 99,6 Cl⁻ — 0,4, HCO₃⁻ не найден (концентрация ионов рассчитывалась по отношению к содержащейся в породе естественной влаге).

Изучение состава поглощенных катионов пород "голубая земля" показало, что последовательность поглощения катионов в поглощенном комплексе соответствует расположению их в составе равновесного им порового раствора и выражается рядом Ca>Mg>Na>K (табл. I2). Следствием кислого состава поровых вод отложений "серая стена" и водной суспензии осадков "зеленая стена" является наличие ионов водорода в поглощенном комплексе. Содержание поглощенных кальция и магния в отложениях "серая стена" близкое (с небольшим преобладанием магния), а в осадках горизонта "зеленая стена" поглощенного кальция в 2 раза больше.

Таким образом, довольно высокая проницаемость пород песчано-глинистого состава и вытеснение первоначальных вод, диагенетические преобразования, связанные с окислением сульфидов, делают невозможным (сложным) восстановление первичной среды осадконакопления палеогеновых отложений Самбийского полуострова по данным изучения состава поровых вод и поглощенных оснований.

Mg ²⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	Σ к. мг-экв/кг	Σ а. мг-экв/кг	M, г/кг
1,18 0,0143 3,0			27,17 1,3042 69,5	10,85 0,3846 27,8	1,07 0,0653 2,7	39,08	39,09	2,5520
1,93 0,0235 13,7	не найде- нн	0,02 0,0024 0,6	8,43 0,4048 56,2	3,08 0,1095 20,5	3,49 0,2127 23,3	14,09	15,00	1,0079
3,38 0,0411 22,8	"	0,38 0,0106 2,6	3,02 0,1452 18,4	6,90 0,2447 41,9	6,54 0,3993 39,7	14,86	16,46	1,0881
4,62 0,0561 33,4	"	не найде- нн	3,93 0,1886 24,0	5,23 0,1906 32,0	7,18 0,4384 43,9	13,85	16,34	1,0779
6,78 0,0824 16,0	13,76 0,3853 32,5	0,45 0,0123 1,1	23,64 1,1355 55,8	18,72 0,6637 44,2	- - -	42,36	42,36	2,7225
5,22 0,0634 15,7	- - -	- - -	27,37 1,3148 70,7	5,85 0,2074 15,1	5,50 0,3356 14,2	33,23	38,72	2,5023

Как указывает И.С.Граммберг (1968), степень дисперсности пород и минеральный состав имеют исключительное значение для процессов диагенетического преобразования поровых вод и поглощенного комплекса морских глинистых осадков. Наблюдения над современными и древними осадками свидетельствуют о том, что чем меньше емкость поглощения глинистых пород, тем больше они испытывают диагенетические преобразования.

Отложениям полтавской серии верхнего олигоцена-плиоцена БССР на территории Прибалтики соответствуют породы бурогоугольной формации. Изучались отложения неогеновой толщи в разрезе Янтарном (КЛ-8, обр. 2, 3, 7, 8), где они залегают выше горизонта "зеленая стена", а также в обнажениях вдоль побережья у поселков Светлогорск (КЛ-4) и Донское (КЛ-1).

В районе пос. Светлогорск верхнеолигоцен-миоценовые отложения разделяются на две толщи: нижнюю — переходную от морских к континентальным осадкам, подстилаемую грубым материалом русловой фации, и верхнюю — чередование более грубого руслового материала с мелким пойменным, на уровне 18,9 м (от уреза воды в море) находится базальный горизонт (В.К.Лукашев и др., 1974). Изучавшиеся неогеновые осадки представлены глинами, углистыми глинами, бурными углями.

В минералогическом составе фракции <0,001 мм этих глин, как и в неогеновых глинистых породах Белорусского Полесья, господствует монтмориллонит. Ассоциации минералов тяжелой фракции в глинистых породах

неогена юга Белоруссии и Калининградской области весьма сходны, однако в калининградских отложениях больше пирита.

Неогеновые отложения Самбийского полуострова, подобно палеогеновым, претерпели весьма существенные изменения под влиянием процессов современного окисления. Присутствующий в них пирит, окислившись, способство-

Состав поглощенного комплекса

Место отбора	Обна- жение	Образец	Возраст	Порода	Ca ²⁺
Карьер Янтарный	КЛ-8	8	N ₂	Глина коричневая	4,72
"	"	7	N ₂	"	8,88
"	"	2	N ₁	Глина коричневая углистая	20,14
"	"	3	N ₁	Глина углистая	20,39
"	"	4	Pg	Песок разнозернистый глинистый	24,28
"	"	6	Pg	Алеврит песчано- глинистый	11,07
"	"	1	Pg	Алеврит песчано-гли- нистый "голубая земля"	25,37
"	102	4	Pg	"Голубая земля"	11,22
Донское	105	3	Pg	Из толщи "дикая земля"	9,05
Светлогорск	КЛ-4	25	N ₁	Глина черная углистая	4,59
"	"	17	N ₁	Уголь бурый	2,41
"	"	16	N ₁	Глина серая с желтова- тым оттенком	2,16
"	"	3	Pg	Глина серая с корич- невым оттенком	1,70
Лесное	КЛ-5	7	Q ₂ -Q ₂	Глина темно-серая с синеватым оттенком	7,49
"	"	2	Q	Морена	8,51
"	106	1	Q	"	4,54
Лабрагс	ВС-1	1	Q	Глина коричневая	3,63
"	ВС-2	1	Q	Глина серая	6,01
"	ВС-3	1	Q	Морена серая	5,44
"	ВС-3	2	Q	Морена темно-серая с зеленым оттенком	4,98
"	ВС-3	4	Q	Алеврит	3,23
Улмале	ВС-5	2	Q	Глина серая моренная	7,76

вал образованию сернокислого железа, которое вытеснило подавляющее количество компонентов солевого состава седиментационных вод. Поровые растворы, как правило, сернокислые железисто-магниево или магниево-железистые (табл. II). Из них полностью вытеснены гидрокарбонаты, в основном весьма мало хлоридов. Среда растворов кислая — pH = 2,92–3,77, и

кайнозойских отложений Прибалтики

Таблица 12

Состав поглощенного комплекса, мг-экв/100 г абсолютно сухой навески							Mg ²⁺ · 100	Na ⁺ + K ⁺ · 100	H ⁺
Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Σ поглощен- ных кати- онов	Ca ²⁺ + Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	Ca ²⁺ + Mg ²⁺	Ca ²⁺ + Mg ²⁺		
0,74	0,39	0,16	6,01	5,46	0,55	13,55	10,07		
2,07	0,57	0,15	11,67	10,95	0,72	18,90	6,57		
1,30	0,48	0,71	27,22	21,44	1,19	6,06	5,55	4,59	
15,25	0,22	1,67	44,54	35,64	1,89	42,78	5,30	7,02	
12,41	1,73	0,08	46,14	36,69	1,81	33,82	4,93	7,64	
12,17		0,08		23,24		52,36		16,38	
7,48	0,02	0,02	32,89	32,85	0,04	22,77	0,12		
1,94	0,07	0,75	13,98	13,16	0,82	14,74	6,23		
2,14	0,17	0,66	12,02	11,19	0,83	19,12	7,42		
								16,28	
0,26	0,10	0,13	11,65	2,67	0,23	9,73	8,61	8,75	
Не найде- ны	0,22	0,05	11,06	2,16	0,27		12,50	8,63	
	0,04	0,19			0,23			12,76	
1,30	0,57	0,89	10,25	8,79	1,46	14,78	16,60		
6,51	0,08	0,04	30,03	15,02	0,12	43,34	0,79	14,89	
2,12	0,26	2,54	9,46	6,66	2,80	31,89	42,04		
0,52	0,41	0,15	4,71	4,15	0,56	12,53	13,49		
1,18	0,57	0,31	8,07	7,19	0,88	16,41	12,23		
0,98	0,28	0,60	7,30	6,42	0,88	15,26	13,70		
0,91	0,30	0,26	6,45	5,89	0,56	15,44	9,50		
0,25	0,39	0,16	4,03	3,48	0,55	7,18	15,80		
1,06	0,41	0,36	9,59	8,82	0,77	12,01	8,73		

лишь у поровых вод глины КЛ-8 (обр. 7), имеющих хлоридно-сульфатный состав, реакция среды приближается к нейтральной ($pH = 6,0$). В отличие от неогеновых глинистых пород Полесья кальций поровых вод одновозрастных отложений Самбийского полуострова является подчиненным железом и магнию компонентом (исключая КЛ-8, обр. 7).

При изучении поровых вод палеогеновых отложений Самбийского полуострова нами обращено внимание на окислительно-восстановительное состояние пород, с которым связаны вариации в составе поровых вод. Выделены следующие три группы поровых растворов, соответствующие различным стадиям окисления.

1. Породы не изменены окислительными процессами или изменены незначительно. В вещественном составе присутствует сидерит, в 3%-ных НСI-вытяжках преобладают закисные формы железа. Для поровых растворов этих пород характерны отсутствие ионов железа, слабощелочная либо слабокислая среда ($pH 7,3-6,0$), а также наличие гидрокарбонатных ионов.

2. Породы подверглись значительному воздействию окислительных процессов. В их поровых растворах появляется железо, pH среды падает ниже 6 (примерно 4-4,8).

3. Породы подверглись весьма глубокому окислению. В поровых растворах встречаются даже ионы трехвалентного железа. Величина pH становится ниже 4, иногда достигает 2,36.

Изучавшиеся неогеновые глины характеризуются суммарной поглотительной емкостью от 10 до 27 мг-экв/100 г породы. Среди поглощенных катионов обнаружен водород, что является следствием кислого состава поровых растворов (сернокислого). Среди поглощенных оснований преобладает кальций.

Отложения плейстоценового возраста изучались в обнажениях вдоль побережья Латвийской ССР (Вентспилский район) и Калининградской области (поселок Лесное). Представлены они морскими и континентальными ледниковыми и озерно-ледниковыми осадками среднего плейстоцена. На формирование осадков влияли два основных фактора — морская среда Балтийского моря, сильно опресненная в отдельных участках, и ледник.

Среднеплейстоценовые отложения Вентспилского района Латвийской ССР (ВС) характеризуются большим содержанием карбонатных минералов, главным образом кальцита, встречается сидерит. Осадки бедны органическим веществом ($C_{орг} — 0,14-0,41\%$). Среди глинистых минералов преобладает гидрослюда либо хлорит.

Общее содержание минеральных солей в поровых растворах вентспилских отложений как континентального, так и морского генезиса небольшое (1,0-2,5 г/кг, табл. II). Условия среды слабощелочные, близкие к нейтральным ($pH 7,4-7,8$). В солевом составе поровых растворов морского генезиса гидрокарбонаты подчинены (табл. II), уступая сульфатам (56-76%-экв.) либо хлоридам (42%-экв.). В поровых растворах образцов континентального генезиса в отличие от морских HCO_3^- является ведущим анионом (44%-экв.), а SO_4^{2-} и Cl^- содержатся в меньших количествах (24 и

32%-экв. соответственно). Основные катионы поровых вод во всех случаях кальций (39-76%-экв.) и магний (14-33%-экв.); содержание ионов натрия составляет 6-25%-экв. В растворах присутствует 2-8%-экв. калия.

По преобладающему содержанию ионов поровые воды плейстоценовых осадков морского генезиса (ВС-1-1 и ВС-2-1) относятся к сульфатно-кальциевым и хлоридно-гидрокарбонатно-кальциевым. Изучавшиеся плейстоценовые отложения Калининградской области (поселок Лесное) представлены образцами морены и серой глиной (КЛ-5, обр. 7). По сравнению с однообразными отложениями Вентспилского района Латвийской ССР они, по нашему мнению, были подвержены более активным постседиментационным преобразованиям. Особенно хорошо это видно в образце морены КЛ-5-2, в котором благодаря окислению пирита возникли кислые растворы с рН 4,82 серно-кисло-кальциево-железистого состава; содержание минеральных солей равно 7,6 г/кг. По составу поровые воды образца № 7 из того же разреза относятся к сернокисло-кальциево-магниевому, а 106-1 — к сернокисло-хлоридно-кальциевому типу. Это слабощелочные, почти нейтральные воды, слабо минерализованные. В вещественном составе осадков присутствует много карбонатов (в обр. КЛ-5-7 до 9,28% CO_2).

В комплексе поглощенных катионов так же, как и в поровых растворах, преобладают щелочноземельные элементы (Ca^{2+} — 74-81, Mg^{2+} — 6,2-14,7% от общей емкости). Поглощенный Na^+ составляет 3,8-9,7%-экв. В большинстве случаев удельный вес поглощенного натрия в глинах морского генезиса больший, чем в континентальных. Содержание поглощенного калия изменяется от 3,2 до 8,2%-экв., причем максимум его приходится на образцы ледникового генезиса (континентального). Для них характерны и более высокие отношения K^+ (0,86-2,1 в континентальных осадках против 0,36-0,88 в морских).

Изучавшиеся отложения находятся в зоне активного водообмена. С инфильтрующимися водами в глины поступали гидрокарбонаты щелочноземельных элементов, вызвавшие изменения в солевом составе поровых растворов и нарушения в установившемся ранее адсорбционном равновесии между катионами порового раствора и обменным комплексом глинистых пород. При этом в поровый раствор поступал десорбируемый из глин обменный натрий, а на его место адсорбировались в эквивалентном количестве ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , поступающие с водами инфильтрации. Однако эти изменения не были настолько интенсивными, чтобы десорбировался весь поглощенный натрий. Отмеченная тенденция, указывающая на сравнительно больший удельный вес ионов натрия в поглощенном комплексе глин, генетически связанных с морской средой, а также более высокие отношения K^+/Na^+ в континентальных осадках отражают, вероятно, сохранившиеся следы фациальных различий. В целом же поглощенный комплекс этих отложений характеризуется низкой суммой поглощенных оснований (4,03-9,58 мг-экв/100 г), щелочноземельным составом с резким преобладанием кальция.

Изучение форм миграции химических компонентов в
поровых растворах кайнозойских отложений Полесья и Прибалтики
на основе расчета карбонатно-сульфатного равновесия

При выяснении условий формирования поровых растворов, их взаимоотношения с вмещающими породами весьма важно изучение устойчивости тех или иных минеральных парагенезов с равновесными растворами.

Геохимические процессы в осадочных породах протекают в условиях относительно низких температур и давлений, скорости реакции при этом незначительны (в отличие от высокотемпературных систем). Это позволило нам выполнить термодинамические расчеты форм миграции химических элементов по методу Гаррелса и Крайста (1968), основанном на анализе ионных равновесий в растворах. Оценивалась насыщенность поровых растворов по отношению к карбонату кальция и сульфату кальция. Валовая концентрация карбоната, pH, ионная сила раствора определялись по данным анализов. Коэффициенты активности компонентов определялись графически по данным Гаррелса. Исходя из молярностей и коэффициентов активностей по приведенным ниже выражениям определялась расчетная равновесная гидрокарбонату концентрация иона кальция и сопоставлялась с найденной аналитически:

$$m_{Ca^{2+}} = \frac{10^{-8,3}}{m_{CO_3^{2-}} \cdot \gamma_{Ca^{2+}} \cdot \gamma_{CO_3^{2-}}}$$

где $10^{-8,3}$ — константа; $m_{Ca^{2+}}$ — молярная концентрация; $m_{CO_3^{2-}}$ — молярная концентрация; $\gamma_{Ca^{2+}}$ — коэффициент активности; $\gamma_{CO_3^{2-}}$ — коэффициент активности.

В тех случаях, когда поровые раствора имеют низкую минерализацию (г/кг) и для них не может быть достигнуто насыщение карбонатом кальция, расчеты не проводились.

Как видно из данных табл. 13, во всех растворах расчетная концентрация кальция ниже аналитической. Отсюда следует, что поровые растворы этих отложений пересыщены карбонатом кальция.

Для оценки насыщенности поровых растворов сульфатом кальция расчет равновесной концентрации проводился, исходя из $IP = 6,1 \cdot 10^{-5} CaSO_4$, и также сравнивались расчетные и аналитические концентрации. Коэффициент активности находился по Гаррелсу.

Если учесть, что растворимость гипса в присутствии других солей увеличивается более чем в три раза (О.А.Алекин, 1953), то поровые растворы, за исключением растворов пробы КЛ-8-3, являются недонасыщенными относительно гипса.

Из выполненных расчетов видно, что поровые растворы кайнозойских отложений Белорусского Полесья и Прибалтики обладают потенциальной способностью к сульфатному выщелачиванию (исключая пробу КЛ-8-3, которой присуще состояние пересыщения $CaSO_4$). По отношению к карбонату кальция в зависимости от карбонатного равновесия одни растворы недосыщены, другие отличаются неустойчивым равновесием, а третьи насыщены. Сле-

довательно, в зависимости от условий может происходить растворение, садка карбонатов либо соблюдаться состояние равновесия.

Таблица 13

Насыщенность поровых растворов гидрокарбонатом кальция, моль/кг раствора

Место отбора, номер разреза, номер образца	Порода	Возраст	Расчетная концентрация	Аналитическая концентрация
Лабрагс, ВС-1, I	Глина	Q	$10^{-2,78}$	$10^{-2,42}$
" ВС-2, I	"	Q	$10^{-3,39}$	$10^{-2,45}$
" ВС-3, I	Морена	Q	$10^{-2,57}$	$10^{-2,57}$
Улмале, ВС-5, 2	Глина	Q	$10^{-1,98}$	$10^{-1,98}$
Страдубка, 7914, I	"	Pg	$10^{-3,47}$	$10^{-3,47}$
Славинск, 7607, 2*)	"	N	$10^{-2,01}$	$10^{-2,01}$
Белановичи, 7608, I	"	N	$10^{-2,72}$	$10^{-2,72}$
Зборово, 7432, 9	"	Q	$10^{-0,41}$	$10^{-0,41}$
Борхов Ров, 5040, I2	"	Q	$10^{-2,25}$	$10^{-2,25}$

*) Для поровых растворов этого образца характерно состояние равновесия.

Таблица 14

Насыщенность поровых растворов сульфатом кальция, моль/кг раствора

Место отбора, номер разреза и образца	Порода	Возраст	Расчетная концентрация	Аналитическая концентрация
Янтарный, КЛ-8; I	Алеврит	Pg	$16,2 \cdot 10^{-3}$	$20,53 \cdot 10^{-3}$
" КЛ-8; 3	Глина	N ₁	$12,7 \cdot 10^{-2}$	$20,21 \cdot 10^{-3}$
" КЛ-8	"	N ₂	$29,7 \cdot 10^{-3}$	$22,40 \cdot 10^{-3}$
Страдубка, С-2-72; I	"	Pg	$31,6 \cdot 10^{-3}$	$2,52 \cdot 10^{-3}$
" 7414; I	"	Pg	$9,84 \cdot 10^{-2}$	$2,34 \cdot 10^{-3}$
Славинск, 7607; 2	"	N	$2,39 \cdot 10^{-2}$	$14,51 \cdot 10^{-3}$
Белановичи, 7608; I	"	N	$4,07 \cdot 10^{-2}$	$5,07 \cdot 10^{-3}$
Зборово, 7432; 9	"	Q	$1,98 \cdot 10^{-2}$	$24,57 \cdot 10^{-3}$
Борхов Ров, 5040; I2	"	Q	$2,90 \cdot 10^{-2}$	$1,02 \cdot 10^{-2}$

ВЫВОДЫ

На примере изучения поровых растворов палеоген-неогеновых отложений ряда районов выявлено изменение качественного состава поровых растворов в ряду фаций и разновозрастных свит аллювия. Отклонения от этой закономерности наблюдаются в случаях, когда диагенетические процессы в

осадках привели к преобразованию состава растворов.

Поровые растворы палеогеновых глин Полесья, фациально связанных с морской средой (прибрежно-морские), сохранили в некоторых случаях существенные следы седиментационных вод морского типа.

По составу это хлор-натриевые и гидрокарбонатно-хлор-натриевые воды, в которых на долю ионов натрия приходится до 86-92%-экв. Им свойственно отношение ионов $\frac{Na^+}{K^+}$, близкое к таковому для морских вод, а отношения ионов $\frac{Mg^{2+}}{Ca^{2+}}$ и $\frac{Cl^-}{SO_4^{2-}}$ лежат между значениями их для морских и речных, больше приближаясь к отношению $\frac{Mg^{2+}}{Ca^{2+}}$ к составу морских вод.

Поровые растворы палеогеновых отложений Полесья, формировавшиеся в мелких сильно опресненных бассейнах озерно-аллювиального и аллювиального типов, характеризуются весьма малой минерализацией (0,2-0,4 г/кг против 2,0-2,10 в растворах с влиянием вод морской среды). В их составе значительную роль играют гидрокарбонаты и сульфаты кальция. По преобладающему содержанию ионов это сульфатно-гидрокарбонатно-хлоридные воды со смешанным катионным составом.

В отличие от палеогеновых отложений Полесья, которые благодаря глинистому составу слабее промывались и поровые растворы сохранили некоторые черты морской среды, в одновозрастных отложениях Самбийского полуострова влияние (вод морской среды) не обнаруживается. Поровые растворы морских и прибрежно-морских фаций вследствие довольно высокой проницаемости пород песчано-алевритового состава претерпели весьма существенные диагенетические преобразования. Возникли кислые воды сульфатно-железистого, сульфатно-магниево-железистого состава. Встречаются также нейтральные сульфатно-кальциевые и сульфатно-хлоридно-кальциевые поровые воды. Вариации в составе поровых вод палеогеновых, а также неогеновых отложений Самбийского полуострова связаны с окислительно-восстановительным состоянием пород. Выделены три группы поровых растворов, соответствующие различным стадиям окисления пиритсодержащих пород.

1. Породы не изменены окислительными процессами или изменены незначительно. Для поровых растворов характерны отсутствие ионов железа, слабощелочная или слабокислая среда (pH 7,3-6,0), а также наличие гидрокарбонатных ионов.

2. Породы подверглись значительному воздействию окислительных процессов. В составе поровых растворов этих пород появляется закисное железо, pH среды падает ниже 6 (примерно 4-4,8).

3. Породы подвергались весьма глубокому окислению. В составе поровых растворов этих пород обнаруживаются даже ионы трехвалентного железа. Величина pH становится ниже 4, иногда достигает 2,36.

Поровые растворы неогеновых глин Полесья имеют общую закономерность — сульфатный тип минерализации, который, как правило, характерен также и для поровых вод бурогоугольных образований. В катионном составе наблюдается преобладание кальция и магния, что связано с повышенным привнесом щелочноземельных элементов в бассейны седиментации из разрушающихся меловых и девонских карбонатных пород. Для поровых вод отноше-

ние $\frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}}$ близкое, а иногда равновеликое таковому для речных вод БССР.

Поровые растворы неогеновых отложений Самбийского полуострова (поры буроугольной формации), подобно палеогеновым, претерпели весьма существенные изменения. Образовавшееся при окислении пирита сернокислое железо вытеснило большинство компонентов солевого состава седиментационных вод. Поровые воды, как правило, кислые и имеют сернокисло-железистый или магниево-железистый состав. В них в основном весьма мало хлоридов и полностью вытеснены гидрокарбонаты. В отличие от неогеновых глин Полесья в составе поровых вод неогеновых осадков Самбийского полуострова кальций является подчиненным железу и магнию компонентом.

Поровые растворы плейстоценовых глинистых пород Полесья гидрокарбонатно-хлоридные и хлоридно-сульфатные с преимущественным содержанием среди катионов кальция и магния.

На формирование плейстоценовых осадков Латвийской ССР влияли 2 основных фактора — Балтийское море, сильно опресненное в отдельных участках, и ледник. В солевом составе поровых растворов морского генезиса в отличие от континентальных гидрокарбонаты подчинены, уступая сульфатам либо хлоридам. Поровые растворы во всех случаях пересыщены по отношению к карбонату кальция.

Изучение комплекса поглощенных оснований палеоген-неоген-плейстоценовых отложений Полесья не обнаружило каких-либо существенных изменений, свидетельствующих об эволюции его от палеогена до плейстоцена. Состав поглощенного комплекса всех изучавшихся кайнозойских отложений Полесья, независимо от фациальных и возрастных различий, является щелочноземельным с преобладанием кальция. Поглощающаяся емкость палеогеновых глин в целом ниже таковой для неогеновых глин, что отражает различия минерального состава фракции $<0,001$ мм — преимущественно каолинитовый состав палеогеновых и монтмориллонитовый неогеновых.

В поглощенном комплексе палеоген-неогеновых отложений Самбийского полуострова содержатся ионы водорода, что обусловлено сернокислым составом поровых растворов, возникших при окислении пирита. Среди поглощенных оснований преобладает кальций.

Изучавшиеся плейстоценовые отложения Прибалтики обладают низкой поглощающей способностью (4,03–9,58 мг-экв/100 г) благодаря блокировке глинистых частиц карбонатным веществом. Состав поглощенного комплекса щелочноземельный с резким преобладанием кальция. В адсорбированном комплексе глин, генетически связанных с морской средой, натрий преобладает над калием, а в глинах континентального генезиса — калий, что в известной мере отражает сохранившиеся следы фациальных различий.

Изучение форм миграции карбоната кальция и сульфата кальция в поровых растворах исследованных осадков Белорусского Полесья и Прибалтики показывает следующее.

В данных термодинамических условиях поровые растворы находятся по отношению к карбонату кальция: а) в состоянии недосыщенности и облада-

ют потенциальной возможностью к карбонатному выщелачиванию (все палеоген-неогеновые осадки Самбийского полуострова и большинство осадков Полесья); б) в состоянии неустойчивого равновесия и с изменением концентрации ионов кальция или карбоната равновесие может быть сдвинуто либо в сторону карбонатного выщелачивания, либо в сторону образования вторичных карбонатов; в) в состоянии пересыщенности могут быть средой вторичного карбонатного минералообразования (преимущественно карбонатные плейстоценовые отложения Латвийской ССР).

Поровые растворы по отношению к гипсу находятся в состоянии недосыщенности, что свидетельствует о потенциальной возможности их к сульфатному выщелачиванию.

Состав поровых растворов и солянокислых вытяжек из торфов Бурятии

Необходимость широкого применения торфогеохимического метода поисков в заболоченных районах Сибири требует глубокого изучения геохимии гипергенных процессов и условий осадконакопления в этих ландшафтах.

Авторы изучали вещественный состав торфов, отобранных в пределах Харасанского (Витимское плоскогорье) и Холоднинского (Северное Прибайкалье) рудных полей. Здесь распространены таежно-мерзлотные ландшафты древних денудационных поверхностей с корами выветривания и зонами окисления. Плоские водораздельные пространства и днища речных долин заболочены, покрыты торфяниками. Многолетняя мерзлота развита с глубины 0,3-0,5 м.

В задачу исследований входило определение состава порового раствора в торфах и изучение содержаний некоторых элементов в 3% HCl-вытяжках из них (торфов). В данной главе приведены некоторые предварительные результаты.

В пределах Харасанского рудного поля образцы торфов и монолит для изучения поровых растворов взяты из заболоченной долины, окруженной увалами высотой 50-60 м и закрытой листовеннично-ерниковой тайгой. Торфы отобраны на осковом болоте из-под мохового покрова с глубины 25-30 см. Ботанический состав их и степень разложения охарактеризованы ниже¹.

Образец № I -- торф вейниково-осоковый с гипновыми мхами.

Степень разложения - 15%.

Вейник - 50%.

Осока омская - 25%.

Осока вздутая - 5%.

Хвощ - 5%.

Гипновые мхи:

Drepanocladus aduncus - 10%.

Mnium - 5%.

¹Анализы выполнил А.Г.Дубовец.

Calliergon - редко.

Образец № 2 — торф вейниковый.

Степень разложения - 35%.

Вейник - 90%.

Оска вздутая - 5%.

Обрывки гипновых мхов - 5%.

Образец № 3 — торф злаково-осоковый.

Степень разложения - 35%.

Carex omskiana - 50%.

Вейник - 20%.

Прочие злаки - 20%.

Drep. aduncus - 5%.

Ива - 5%.

Образец № 5 — торф вейниково-осоковый.

Степень разложения - 25%.

Carex limosa - 25%.

Carex omskiana - 35%.

Другие осоки - 10%.

Вейник - 25%.

Гипновые мхи - 5%.

Образец № 6 — торф осоковый.

Степень разложения - 20%.

Вейник - 5%.

Carex limosa - 10%.

Carex caespitosa - 15%.

Carex rostrata - 20%.

Carex omskiana - 40%.

Другие виды осок - 10%.

Хвощ - редко.

Вахта - редко.

Выше по склону долины в солифлюкционных отложениях известны обломочные шлейфы лимонитов с содержанием серебра $2,0-4,5 \cdot 10^{-2}\%$, мышьяка 0,1-0,6; сурьмы 0,02-0,3; висмута 0,001-0,1; меди 0,1-0,5; цинка 0,1%. В торфах и железистых осадках низинного болота выделяется поток мышьяка — количество его соответственно равно 0,02-0,4 и 0,1-0,5%. В воде болот повышены концентрации серебра (0,1-0,4 мкг/л) и цинка (605 мкг/л), а содержание мышьяка фоновое (0,001-0,002 мг/л). Воды низинных болот по составу гидрокарбонатные кальциевые с минерализацией 0,080-0,120 г/л. Они богаты железом — 0,0003 — 0,0140 г/л. Летом из болотных вод идет интенсивное осаждение гидроокислов железа.

На Холоднинском рудном поле образцы торфов взяты из верхового мохового болота на юго-западном продолжении первой колчеданно-полиметаллической зоны, перекрытой ледниковыми отложениями мощностью 10-15 м. Эта зона выделяется в торфах аномалиями цинка (0,3-1,0%), свинца (0,01%) и кадмия (0,003%). Грязи и торфяники здесь имеют сильный запах сероводо-

рода. Сероводородом заражены и воды озера, на западном берегу которого выявлены указанные аномалии.

Поровые растворы из торфяников Харасанского рудного поля отжимались при различных давлениях (табл.15). Их минерализация 0,20-0,74 г/кг, величина рН близка к нейтральной (7,35-7,97). По составу воды гидрокарбонатно-хлоридные, кальциево-магниевого, при более высоких давлениях гидрокарбонатно-сульфатные. В заметном количестве присутствует железо (от 0,01 г/кг при низких давлениях до 0,0036 г/кг при более высоких).

Воды поровых растворов торфов верхового болота Холоднинского рудного поля сульфатно-хлоридные, кальциево-магниевого, минерализация 0,9-1,3 г/кг (табл.16). Такой состав вод следует связывать с окислением сульфидных руд под покровом ледниковых отложений и проникновением сульфатных поровых растворов диффузионным путем в торфяники. Признаки современного окисления сульфидных руд этого месторождения установлены по многим разведочным профилям. Лимонитизированные руды богаты сульфатами, железистые источники - SO_4 (0,074 г/л).

Анализ содержания малых элементов в поровых растворах выполнялся двумя методами: атомно-адсорбционным (Fe, Mn, Cu, Zn, Ni, Cr, Co, Cd) (табл.17) и спектральным (Al, V, Mo, Bi, Si).

В поровых растворах Харасанского рудного поля найдено 0,35 мкг/мл алюминия, 0,002 мкг/мл ванадия, 0,003 мкг/мл молибдена и 21,0 мкг/мл кремния. Поровые растворы Холоднинского рудного поля отличаются аномальными концентрациями цинка, меди и марганца, характерными для погребенного колчеданно-полиметаллического оруденения.

Многолетнемерзлая толща, залегающая близко от поверхности, препятствует прямому воздействию поверхностных вод с алюмосиликатными породами покровных отложений, и химизм их обусловлен главным образом взаимодействием с верхним торфянистым горизонтом. При островной мерзлоте и более активном вертикальном водообмене основное количество минеральных веществ поступает в воды за счет химического разрушения алюмосиликатных и карбонатных пород.

Содержание ряда элементов (Fe, Mn, Cu, Zn, Ni, Cr, Co, Cd) в 3%-ной HCl - вытяжке изучалось атомно-адсорбционным методом (табл.18).

По содержанию железа и цинка резко выделяется первый образец, расположенный наиболее близко к шлейфу лимонитов.

В остальных образцах, отобранных вниз по долине через 20-30 м друг от друга, количество указанных элементов уменьшается. По содержанию марганца, меди и хрома выделяется образец 6. Относительно больше никеля в образцах 1 и 3. Концентрации кобальта и кадмия находятся на пределе чувствительности метода.

При изучении особенностей распределения элементов в торфяниках необходим учет следующих геохимических особенностей.

Содержание элементов в торфах зависит от их способностей накапливать элементы на стадии развития растений, а также от процессов, протекающих при разложении торфа.

Изучение торфов (например, Белоруссии) показывает, что при увеличении степени разложения их от 5 до 10% уменьшается содержание меди, железа, никеля, в меньшей мере марганца и цинка (В.А.Ковалев, В.Р.Бенсман, 1968). Это, вероятно, связано с тем, что на первой стадии разложения происходит вымывание элементов из разрушающихся растительных клеток. При дальнейшем разложении исходного материала постепенно возрастает концентрация меди, железа, никеля, марганца. Считается, что с увеличением степени разложения в торфе образуется все больше органических веществ (хелатных соединений), которые осуществляют захват ионов металлов. Для цинка прямой связи со степенью разложения не обнаружено. В водах в пределах данного рудного поля отмечено значительно более высокое содержание цинка (0,605 мкг/мл), чем в поровых растворах торфа (0,09 мкг/мл). Торфы низинных болот обогащаются в значительной степени микроэлементами и за счет выпадения железистых осадков из надмерзлотных болотных вод.

Велико также значение почвенных бактерий, способных осаждать Mn и Fe . При окислении гидроокиси $Mn(OH)_2$ образуются гидраты MnO_2 . Некоторые из бактерий используют исключительно реакцию окисления железа, другие — марганца. Отделению Mn от Fe способствует каталитическое ускорение процессов окисления Mn уже выпавшей MnO_2 . Этот процесс может играть заметную роль при формировании озерно-болотных руд.

К коллоидам, способным активно поглощать и обменивать катионы, относятся гумусовые вещества и глинозем, гидроокислы железа, марганца и др. (В.К.Лукашев, 1972). В зависимости от знака заряда коллоиды разделяются на положительные и отрицательные. К положительным коллоидам относятся водные окислы железа, алюминия и др., к отрицательным — кремнезем, двуокись железа, двуокись марганца, сульфиды мышьяка и др.

Некоторые коллоиды, например гидроокись железа, заряжаются положительно или отрицательно в зависимости от среды, в которой они образуются, в частности от pH. Гидрозоли кремнезема активно поглощают радиоактивные элементы, гидрозоли железа — As, U, P; в коллоидах двуокиси марганца часто обнаруживают никель, кобальт, медь, цинк, ртуть, барий и другие катионы.

Глинистые коллоиды обладают большой избирательной сорбцией по отношению ко многим химическим элементам (K, Pb, Cs, Pt, Au, Ag, Hg, V и др.). Способностью активно поглощать и обменивать катионы обладают также гумусовые вещества.

И.Б.Никитина (1973) установила тесную корреляционную связь между pH, CO_2 , концентрациями Fe, Al, Zn, Cu и содержанием $C_{орг}$ в водах таежно-мерзлотных ландшафтов. И.М.Константинова (1973) выявила также весьма важную роль осаждения гидроокислами железа и органическим веществом илов Pb, Zn, As в гидроморфных ландшафтах Восточного Забайкалья.

Для тайги Бурятии характерны кислородные барьеры, возникающие при процессах ожелезнения почв, болот, рыхлых отложений и трещиноватых коренных пород. На таких барьерах почвы обогащаются многими рудными элементами, образуются безрудные и рудные аномалии (Т.Т.Тайсаев, 1973).

Воды заболоченных таежных ландшафтов богаты органическими веществами, концентрации железа, алюминия и рудных элементов в них повышены. На кислородном барьере из поверхностных вод осаждаются железистые осадки — органо-минеральные образования с содержанием 12,1% органического углерода. Эти осадки активно концентрируют As, Mo, Zn, B, Cu.

Вблизи месторождений со слабыми или закрытыми литогеохимическими ореолами в железистых осадках и торфях формируются контрастные и протяженные аномалии металлов. Поэтому опробование железистых осадков (Т.Т.Тайсаев, 1974) и торфов перспективно при поисках руд в заболоченных районах.

Таблица 15

Состав поровых растворов из торфов
низинного болота на Харасанском рудном поле

Давление, кг/см ²	Вещественный состав порового раствора (формула И. К. Соколова)		
0,25-0,5	M	0,5/6,62	$\frac{\text{HCO}_{78}^3 \text{ Cl}_{22}}{\text{Ca}_{61} \text{ Mg}_{16} \text{ Na}_{15} \text{ Fe}_6 \text{ K}_2}$ pH 7,75
25-40	M	0,7/9,89	$\frac{\text{HCO}_{80}^3 \text{ Cl}_{13} \text{ SO}_7^4}{\text{Ca}_{72} \text{ Mg}_{19} \text{ Fe}_4 \text{ N}_{a3} \text{ K}_1}$ pH 7,97
100	M	0,4/5,85	$\frac{\text{HCO}_{74}^3 \text{ Cl}_{15} \text{ SO}_{12}^4}{\text{Ca}_{65} \text{ Mg}_{22} \text{ Fe}_6 \text{ Na}_5 \text{ K}_2}$ pH 7,35
500	M	0,2/3,50	$\frac{\text{HCO}_{55}^3 \text{ Cl}_{26} \text{ SO}_{19}^4}{\text{Ca}_{66} \text{ Mg}_{18} \text{ Na}_{10} \text{ K}_5}$ pH 7,37
1000	M	0,4/5,95	$\frac{\text{HCO}_{72}^3 \text{ SO}_{14}^4 \text{ Cl}_{14}}{\text{Ca}_{67} \text{ Mg}_{24} \text{ Na}_5 \text{ Fe}_2 \text{ K}_2}$ pH 7,70

Таблица 16

Состав порового раствора торфов верхового
болота на Холоднинском рудном поле

№ пробы	Вещественный состав порового раствора (формула И. К. Соколова)		
3337	M	1,3/19,41	$\frac{\text{SO}_{79}^4 \text{ Cl}_{15} \text{ HCO}_6^3}{\text{Ca}_{77} \text{ Mg}_{19} \text{ Na}_4}$ pH 7,55
3343	M	0,9/14,56	$\frac{\text{SO}_{60}^4 \text{ Cl}_{36} \text{ HCO}_4^3}{\text{Ca}_{65} \text{ Mg}_{19} \text{ Na}_{15}}$ pH 7,00

Таблица 17

Содержание элементов в поровых водах торфяников,
мкг/мл

№ пробы	Место отбора	Fe	Mn	Zn	Cu	Ni	Cd	Cr
I	Харасанское рудное поле, низинное болото	2,2	0,25	0,09	0,07	0,04	0,03	0,04
3343	Холоднинское рудное поле, верхнее болото	3,28	0,57	3,32	0,30	0,003	0,02	-
3387		0,96	1,21	2,20	0,12	0,03	0,02	0,02

Таблица 18

Содержание элементов в 3%-ной HCl вытяжке
торфяников Харасанского рудного поля, мкг/мл

№ образца	Fe	Mn	Cu	Zn	Ni	Cr	Co	cd
1	231,0	5,24	0,11	12,0	0,10	<0,04	<0,08	<0,03
2	24,80	0,80	0,19	4,74	0,06	<0,04	<0,08	<0,03
3	72,80	3,41	0,17	2,12	0,09	<0,04	<0,08	<0,03
5	52,0	1,20	0,10	5,04	0,06	<0,04	<0,08	<0,03
6	38,80	9,28	0,20	1,44	0,06	0,045	-	<0,03

ЛИТЕРАТУРА

А ж г и р е в и ч Л.Ф., Невмержицкая З.М., Манькин С.С. Фа-
циальный состав и минералогические ассоциации палеоген-неогеновой угленосной форма-
ции западной части Припятской впадины. ДАН БССР, т.17, №8, 1973.

А л е к с и н О.А. Основы гидрохимии. Л., 1953.

Б а л т а к и с В.И. Осадочные формации и литологические комплексы палеогена и
неогена Южной Прибалтики. Литология и геология полезных ископаемых Южной Прибал-
тики. Тр. Ин-та геологии, вып.3. Вильнюс, 1966.

Б о г о м о л о в Г.В. Состав подземных вод и водных вытяжек пород западной
части Русской платформы. Поровые растворы и методы их изучения. Минск, 1968.

Б о г о м о л о в Г.В., К о з л о в М.Ф. Состояние и задачи изучения поровых
растворов. В сб.: Проблема поровых растворов в геологии. Минск, 1973.

Б о г о м о л о в Г.В., К у д е л ь с к и й А.В., К о з л о в М.Ф., М а т в е -
е в а Л.И. Поровые растворы и их роль в геологических процессах (на примере При-
пятской впадины). Литология и полезные ископаемые, №5, 1973.

Б о г о м о л о в Г.В., Я н ш и н а М.С., П л о т н и к о в а Г.Н., Ф л е р о -
в а Л.М. Подземные воды центральной и западной части Русской платформы (палеозой).
Минск, 1962.

Г а р р е л л с Р.М., К р а й с т Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М., 1968.

Г о р б у н о в Н.И. Поглощительная способность почв и ее природа. М., 1948.

Г р а м б е р г И.С. Основные направления диагенетического преобразования поро-
вых вод и поглощенного комплекса морских глинистых отложений. В сб.: Физические и
химические процессы и фауны. Минск, 1968.

Ильин Е.А. Сравнительная литолого-минералогическая характеристика континентальных кайнозойских глин юга и юго-востока Белоруссии. В сб.: Геология и геохимия антропогена Белоруссии, Минск, 1974.

Катинас В. Фациальное строение янтароносной толщи Южной Прибалтики и условия ее образования. Литология и геология полезных ископаемых Южной Прибалтики. Тр. Ин-та геологии, вып.3, Вильнюс, 1966.

Катинас В. Янтарь и янтароносные отложения Южной Прибалтики. Тр. ЛитНИГРИ, вып.2, Вильнюс, 1971.

Ковалев В.А., Бейсман В. Геохимические провинции покровных отложений БССР. Минск, 1969.

Константинова И.М. Особенности геохимии рудных элементов в гидроморфных ландшафтах долины Восточного Забайкалья и их использование для выявления и оценки потоков рассеяния. Вопросы применения геохимии ландшафта при поисках рудных месторождений. (Тезисы семинара по обмену опытом.) Алма-Ата, 1973.

Крюков П.А., Соломин Г.А. и др. Окислительно-восстановительное состояние вод и донора района строительства Сталинградской ГЭС. Гидрохимические материалы, т.31, 1961.

Крюков П.А., Манихин В.И., Номикос Л.И. О взаимосвязи состава горных растворов и вмещающих пород. Поровые растворы и методы их изучения. Минск, 1968.

Лукашев К.И. Проблема лёссов в свете современных представлений. Минск, 1961.

Лукашев К.И., Лукашев В.К. Поровые растворы. ДАН БССР, т.18, №10, 1974.

Лукашев К.И., Лукашев В.К., Добровольская И.А., Трачевская И.Р. Геохимические особенности поровых растворов и поглощенных оснований кайнозойских отложений Прибалтики. Изв. АН БССР, серия хим., №2, 1974.

Лукашев К.И., Лукашев В.К., Добровольская И.А., Никитина Р.А. Изучение состава поровых растворов, полученных методом водных вытжек и непосредственно отжатых под давлением. ДАН БССР, т.18, №6, 1974.

Лукашев К.И., Лукашев В.К. Геохимия зоны гипергенеза. Минск, 1975.

Лукашев В.К. Геохимия четвертичного литогенеза. Минск, 1970.

Лукашев В.К. Геохимические индикаторы процессов гипергенеза и осадкообразования. Минск, 1972.

Лукашев В.К., Аношко Я.И., Витушко В.И. Литолого-геохимическая характеристика древнеаллювиальных отложений разреза Дворца. В сб.: Геология и геохимия антропогена Белоруссии, Минск, 1974.

Лукашев В.К., Кузнецов В.А., Матруччик Л.И. Литогеохимические фации кайнозой запада Русской платформы. Минск, 1974.

Лукашев В.К. Геохимические индикаторы процессов гипергенеза и осадкообразования. Минск, 1971.

Мандер Е.П., Кузнецов В.А., Лукашев В.К., Винокуров В.Ф. Опорный разрез нижнеантропогенных отложений юга Белорусского Поднепровья. ДАН БССР, т.14, №10, 1970.

Матвеева Л.И. Поровые воды осадочной толщи Припятской впадины. Минск, 1973.

Никитина П.Б. Особенности гидрогеохимических поисков в северотаежных мерлотных районах Алданского нагорья. Вопросы применения геохимии ландшафта при поисках рудных месторождений. (Тезисы семинара по обмену опытом.) Алма-Ата, 1973.

Спиро Н.С., Бонч-Осмоловская К.С. Изучение состава поглощенных катионов глинистых отложений триаса. Тр. НИИ геологии Арктики, т.119, вып.2, Л., 1961.

Страхов Н.М. Бурение на дне океанов и его значение для познания послери-фейского литогенеза. Литология и полезные ископаемые, №5, 1971.

Тайсаев Т.Т. Ландшафтно-геохимические основы районирования территории Бурити по условиям ведения геохимических поисков. В сб.: Вторичные ореолы рассеяния и их использование при поисках рудных месторождений на территории Сибири. Улан-Удэ, 1973.

Тайсаев Т.Т. Способ химических поисков рудных месторождений. Авторское свидетельство №409181. М., 1974.

Vischhoff J.L., Gree R.E., Luistro A.O. Composition of interstitial waters of marine sediments; temperature of squeezing effect. Science, 1970, vol. 167, N 3922, 1245-1246.

C a l l e n d e r E. Geochemical characteristics of Lake Michigan and Superior sediments. Proc. 12th Conf. Gr. Lakes Res., Ann. Arbor, Mich., 1969. Ann. Arbor, Mich., 1969, 124-160.

E n g e l h a r d t W.V., R a i d a K.H. Concentration changes of pore solutions during the compaction of clay sediments. J. Sediment. Petrol., 1963, vol. 33, N4, 919-930.

M a n h e i m F.T., B i s c h o f f i G.L. Geochemistry of pore water from Shell oil Company Drill Holes of the continental slope of northern Gulf of Mexico. Chemical Geol., 1969, N 4.

S h a r m a G h a n s y a m D. Sediment-seawater interaction in glaciomarine sediments of southeast Alaska. Bull. Geol. Soc. Amer., 1970, 81, N 4.

О Г Л А В Л Е Н И Е

С т р .

Предисловие	3
Глава I. ПРОБЛЕМА КАТАЛИЗАТОРОВ В ГЕОХИМИИ ГИПЕРГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ (К.И.Лукашев, В.К.Лукашев)	5
Глава II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ВЫВЕТРИВАНИЕ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ФТОРА В УСЛОВИЯХ, ИМИТИРУЮЩИХ ВЫСВОБОЖДЕНИЕ ЕГО ИЗ БИОТИТА (К.И.Лукашев, И.А.Добровольская, В.К.Лукашев, Л.И.Васильева, Р.А.Никитина)	18
Глава III. ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ Mn, Zn, Cd, Cu, Ni, Co, Cr В МЕЗО-КАЙНОЗОЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ БЕЛОРУССИИ (В.К.Лукашев, Т.Н.Симуткина, Я.И.Аношко)	44
Глава IV. ПРИКЛАДНОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ГЕОХИМИИ БОРА КАК ИНДИКАТОРА ПАЛЕОСОЛЕННОСТИ (В.К.Лукашев, И.А.Дербинский)	78
Глава V. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ АНОМАЛИЙ В ПОЧВАХ И БИОЛИТАХ (В РАЙОНЕ РАЗВИТИЯ БЕРИЛЛИЕНОСНЫХ МЕТАСОМАТИТОВ)	103
Общая характеристика района исследований и постановка проблемы (В.К.Лукашев)	103
Экспериментальные исследования по искусственному выветриванию изверженных и метаморфических пород (В.К.Лукашев, Т.Н.Симуткина)	106
Использование ландшафтно-геохимических методов для поисков погребенных метасоматических тел с редкометальной минерализацией (В.К.Лукашев, Л.И.Матрунчик)	111
Экспериментальная работа по изучению роли процессов сорбции в накоплении бериллия биолитами (В.К.Лукашев, И.А.Добровольская, Ц.Н.Клебанова, В.И.Витушко)	116
Глава VI. ГЕОХИМИЯ ПОРОВЫХ РАСТВОРОВ (К.И.Лукашев, В.К.Лукашев, И.А.Добровольская, И.Р.Трацевская, Т.Т.Тайсаев)	128

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОРМ И ПРОЦЕССОВ ГИПЕРГЕННОЙ МИГРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ

Редактор Э.С.Г а л у ш к о. Техн. редактирование Г.А.К у з ь м и ч е н к о. Корректор Г.Е.С т а р о б и н е ц. Печатается по постановлению РИСО АН БССР. АТ 21873. Подписано в печать 27.XII 1978 г. Формат 60x90 1/16. Бумага офс. №1. Печ.л. 11,125. Уч.-изд. л. 12,2. Изд. №188. Тип.зак.121. Тираж 310 экз. Цена 84 коп. Издательство "Наука и техника", Минск, Ленинский пр., 68. Ротапринт Института геохимии и геофизики АН БССР, Минск, Ленинский пр., 68.

Цена 84 коп.

5192