

СР Геккен

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
Институт геологии рудных месторождений, петрографии,
минералогии и геохимии

На правах рукописи

Л. А. МАТВЕЕВА

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО РАЗЛОЖЕНИЮ
АЛЮМОСИЛИКАТОВ И МИГРАЦИОННЫМ СВОЙСТВАМ АЛЮМИНИЯ
В ГИПЕРГЕННЫХ УСЛОВИЯХ

Специальность 04.00.02 - геохимия

Автореферат диссертации на
соискание ученой степени кандидата
геолого-минералогических наук

Москва, 1975

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
Институт геологии рудных месторождений, петрографии,
минералогии и геохимии

На правах рукописи

Л. А. МАТВЕЕВА

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО РАЗЛОЖЕНИЮ
АЛЮМОСИЛИКАТОВ И МИГРАЦИОННЫМ СВОЙСТВАМ АЛЮМИНИЯ
В ГИНЕРГЕННЫХ УСЛОВИЯХ

Специальность 04.00.02 – геохимия

Автореферат диссертации на
соискание ученой степени кандидата
геолого-минералогических наук

Москва, 1975

Диссертационная работа выполнена в Институте геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР.

Научный руководитель - доктор геолого-минералогических наук, профессор Д.Г. Сапожников.

Официальные оппоненты:

доктор геолого-минералогических наук И.Д. Борнеман-Старынкевич.

кандидат биологических наук Б.П. Градусов

Оппонирующая организация - Лаборатория осадочных полезных ископаемых МГ СССР.

Ч 1975 г.

Автореферат разослан "7" мая 1975 г.

Защита диссертации состоится "6" июня 1975г
в 15 час. на заседании Рудно-минералого-геохимической секции
Ученого совета Института геологии рудных месторождений, петро-
графии, минералогии и геохимии АН СССР по адресу: Москва, 109017,
Старомонетный пер., 35, ИГЕМ АН СССР.

С диссертацией можно ознакомиться в Дирекции ИГЕМ АН СССР.

Ученый совет просит Вас принять участие в заседании или
прислать отзывы в двух экземплярах, заверенные печатью учреж-
дения.

Ученый секретарь ИГЕМ

АН СССР *Ю.Г.Сафонов* (Ю.Г.Сафонов)

В диссертации изложены основные результаты многолетних и систематических экспериментальных исследований в области выветривания алюмосиликатных минералов и гипергенной геохимии алюминия. Первые эксперименты по разложению минералов были начаты в 1961 г. по инициативе доктора геол.-мин. наук И.И. Гинзбурга. С 1963 г. эти исследования проводились под постоянным руководством доктора геол.-мин. наук профессора Д.Г. Сапожникова. с целью более глубокого познания процессов выветривания и концентрации Al в процессе экзогенного образования руд алюминия.

Цель настоящей работы - всестороннее изучение особенностей разложения алюмосиликатных и силикатных минералов с уточнением условий и механизма освобождения из них алюминия, а также выяснение некоторых аспектов геохимии алюминия в зоне гипергенеза в условиях и средах, максимально приближенных к естественным. Главное внимание при этом было обращено на выявление важнейших факторов, влияющих на разрушение минералов, освобождение из них Al и на изучение геохимических свойств Al, подвижности его соединений и условий формирования минералов свободного глиноэзema. Большое внимание былоделено также выяснению роли химических свойств Al, характера и структурно-энергетических особенностей его связей в исходных и гипергенных минералах.

Важность и актуальность экспериментальных исследований в области выветривания и гипергенной геохимии алюминия определяется тем, что они в какой-то мере помогают глубже понять сущность и механизм природных процессов выветривания, значение тех или иных факторов и направленность физико-химических процессов, поскольку они проводятся в строго контролируемых условиях. Кроме того эти исследования позволяют высказать более определенное суждение о роли природных органических веществ при выветривании, относительно

которых в литературе существуют прямо противоположные представления, а также более точно определить оптимальные физико-химические условия, благоприятные для накопления свободного глинозема в корах выветривания и возможные формы его переноса при образовании осадочных руд алюминия.

Научное и практическое значение проведенных исследований заключается в том, что они позволили уточнить основные закономерности разрушения минералов, разобрать и вскрыть механизм их разрушения и показать сущность влияния внешних факторов и состава среды на этот процесс. Они позволили также провести качественную и количественную оценку общего выноса элементов из разных исходных минералов в строго контролируемых условиях, проследить скорость, полноту и формы осаждения Al из разбавленных растворов в зависимости от pH и концентрации Al в растворах, уточнить физико-химические условия образования разных политипов Al(OH)_3 , в том числе гиббсита, одного из самых широко распространенных минералов свободного глинозема в бокситах латеритного и осадочного генезиса.

В основу диссертации положены результаты 462 опытов по разложению минералов и 145 экспериментов по осаждению Al из растворов. Кроме того, при обсуждении многих вопросов по разложению минералов, автором были учтены результаты экспериментов, проведенных в этой же лаборатории Е.И.Соколовой, Т.С.Нужденовской, В.В.Белящим, а также большой экспериментальный материал, опубликованный в литературе. В ходе экспериментов было выполнено около 10.000 аналитических определений разных элементов. Большую помощь в аналитической работе и при оформлении диссертации автору оказали З.С.Рождественская и Л.А.Васильева, которым автор выражает свою искреннюю благодарность. Изучение исходных минералов, остаточных минеральных продуктов и новообразованных фаз прово-

дилось с помощью химического (28 анализов), термического (54 образца), рентгеновского (44), электронномикроскопического (36) методов анализа и инфракрасной спектроскопии (80 образцов). Большая часть этих исследований была выполнена в соответствующих лабораториях ИГЕМ АН СССР. Автор выражает сотрудникам этих лабораторий свою благодарность: Р.С.Яшиной, Е.В.Власовой, Н.Т.Ивановой, Е.М.Крутецкой и др. Особенную большую помощь в исследованиях разных политипов Al(OH)_3 была оказана со стороны Е.С.Рудницкой и М.Ф.Соколовой (СНИИГИМС), тонкие ИК-спектроскопические и рентгеновские исследования которых помогли не только диагностике, но и дали возможность разобраться в условиях образования этих минералов, за что автор искренне благодарен указанным исследователям.

Особенно глубокую признательность и благодарность автор приминосит своему научному руководителю доктору геол.-мин. наук профессору Д.Г.Сапожникову, за неустанный труд и внимание к экспериментальным исследованиям автора.

В процессе работы автор пользовался постоянными консультациями многих сотрудников Отдела экзогенных рудных месторождений, а также цennыми указаниями А.Г.Черняховского, которым автор выражает свою большую благодарность.

Диссертация состоит из предисловия, введения, пяти глав и заключения. Иллюстрирована 21 таблицей и 44 рисунками. Библиография включает 232 названия.

ОБЗОР ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ВЫВЕТРИВАНИЮ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ МИНЕРАЛОВ И РАСТВОРИМОСТИ АЛЮМИНИЯ

В этом разделе изложены основные результаты экспериментальных работ советских и иностранных исследователей, касающиеся закономерностей разрушения пород и минералов. Отмечена роль русской

и советской школы исследователей, плодотворно развивавших прогрессивные идеи С.Н. Виноградского, В.И. Вернадского, К.Д. Глинки, Б.Б. Полынова о роли живых организмов, продуктов их жизнедеятельности и почвенных органических веществ в процессах выветривания. Описаны разные способы и методические приемы, применявшиеся при экспериментальном изучении процессов выветривания пород и минералов. Отмечены те факторы, которые в значительной мере влияют на процесс разрушения минералов, подведены итоги по изучению основных закономерностей разрушения пород и минералов. Наряду с большими достижениями в этой области отмечена недостаточная разработанность теоретических основ химического и биохимического выветривания.

В обзоре затронут также вопрос о растворимости гидроокисных соединений АІ и формах нахождения его в разбавленных растворах. Приведены главные результаты фундаментальных экспериментальных исследований многих иностранных авторов по вопросу о поведении АІ в растворах в зависимости от физико-химических условий среды. Отмечено многообразие форм соединений АІ в водных растворах и сложный характер его поведения в растворах и при осаждении. Автор считает необходимым изложить сущность этих исследований и обобщить их результаты.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА, ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В этом разделе работы дано обоснование выбору объектов исследования и использованных реагентов, в число которых кроме воды, минеральных кислот и щелочей, были включены природные органические кислоты, в том числе фульво- и гуминовые кислоты из красноzemных субтропических почв (Чаква) и подзолистых почв Ленинградской области. Описаны свойства этих веществ и приведены их основные характеристики (элементный состав, ИК-спектры, зольность,

коэффициенты поглощения в 0,001). Дано характеристика минералов, описаны способы их подготовки для экспериментов. Специальный раздел посвящен применявшимся методам извлечения гумусовых кислот из почв, их очистке от зольных элементов и методам разделения. В результате длительной и трудоемкой работы, на основе известных методов и изучения свойств органо-минеральных соединений, автору удалось разработать дополнительные приемы очистки, которые позволили получить препараты гумусовых кислот высокой степени чистоты с зольностью менее 0,5%. Несмотря на то, что автор считает одним из главных агентов выветривания углекислоту, в работе растворы угольной кислоты не были использованы из-за большого объема экспериментов и по причине достаточной освещенности ее роли в процессах выветривания, благодаря капитальным работам С.С. Морозова, Ж.Педро и многих других исследователей.

Экспериментальная работа проводилась в двух направлениях - по разложению минералов и по изучению подвижности соединений АІ и форм осаждения его из растворов. Описана методика эксперимента, аналитические и другие физико-химические методы исследований, примененные в работе. В опытах по разложению использовался метод настаивания крупных порошков минералов с размером зерен 0,1-0,35 мм, с растворами различных реагентов.

При выборе минералов, которые использованы в работе (нефелин, биотит, лабрадор, роговая обманка, клинохлор, мусковит, альбит, каолинит, гиббсит), мы руководствовались их широким распространением среди породообразующих минералов тех пород, на которых известны латеритные коры выветривания. Каолинит и гиббсит взяты как конечные продукты выветривания для сравнения с исходными минералами.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ МИНЕРАЛОВ И УСЛОВИЯ ВЫРОСА В РАСТВОР АЛЮМИНИЯ

Экспериментально установлено, что интенсивность разрушения различных минералов и количество освобождающихся при этом в раствор элементов зависит как от структурных особенностей исходных минералов, так и от условий среды. Нами исследовалось влияние различных факторов на характер и интенсивность разложения минералов.

Влияние структурных особенностей минералов

Многочисленные данные по разложению минералов в воде и в растворах разных кислот с концентрациями от 0,001 до 0,05 н (рН от 1,5 до 6-7) показали, что определяющее значение для степени разрушения минерала, о котором можно судить по количеству освобожденных в раствор элементов из 1 г минерала с примерно одинаковой удельной поверхностью (или с 1 м² поверхности, если она сильно различается), имеет состав и структурно-энергетические свойства минералов (энергия решетки, характер и энергия отдельных связей)

По интенсивности разложения изученные минералы можно разделить на легкоразрушающие (нефелин), среднеустойчивые (лабрадор, биотит, роговая обманка, альбит, клинохлор) и весьма устойчивые (мусковит и каолинит). Абсолютное количество и соотношение освобождаемых в раствор элементов, при одинаковых условиях эксперимента, определяются составом минерала и типом структуры. Так, например, в составе выносимых в раствор элементов из нефелина и лабрадора в кислых средах количественно преобладает кремний и алюминий, из клинохлора — магний и кремний, из роговой обманки — железо и кремний. Изучение кинетики разложения минералов и процента извлече-

ния элементов от их содержания в минералах показало, что из большинства минералов быстрее и легче выносятся кальций, натрий и калий, несколько хуже магний, а труднее всего кремний. Железо и Al занимают промежуточное положение, однако из роговой обманки железо освобождается легче, чем щелочи. Вынос в раствор отдельных элементов минерала определяется также положением их в структуре. Так, например, натрий и калий извлекаются в раствор быстрее и в большем количестве из межслоевого пространства слюд, чем из минералов с каркасным типом структуры (нефелина и лабрадора), наоборот, Al легче освобождается из каркасных минералов, чем из слоистых типа мусковита, биотита и каолинита. Магний легко извлекается из биотита и значительно труднее из октаэдрических и брусситовых слоев клинохлора.

Влияние времени взаимодействия

В процессе изучения кинетики и интенсивности разрушения минералов с различным типом структур было установлено, что устойчивость минералов к разложению снижается при возрастании в их структуре отношения тетраэдрического Al к кремнию, при увеличении в составе компенсирующих катионов содержания кальция и натрия, а в минералах со слоистым типом решетки — с увеличением содержания в октаэдрах двухвалентного железа, кальция и магния по сравнению с алюминием. Отсюда следует, что в основе устойчивости минералов к разложению, а, следовательно, и к выветриванию лежит состав и структурно-энергетические свойства минерала в целом и отдельных его связей.

По возрастанию степени устойчивости в средах с pH менее 7-8 изученные нами минералы можно расположить в следующий ряд:

Возрастание : Содержание в октаэдрич. слое
устойчивости : Отношения $\text{Al}^{IV} : \text{Si}^{IV}$: $\text{Al}^{VI} : \text{Me}^{VI}$

Нефелин	0,88	-	-
Лабрадор	0,66	-	-
Биотит	0,46	0,62	3,0
Роговая обм.	0,41	-	-
Альбит	0,372	-	-
Клинохлор	0,263	0,77	0,92
Мусковит	0,263	1,68	2,0
Каолинит	0	3,87	4,0

Значение фактора времени взаимодействия особенно велико на начальном этапе выветривания плотных блоков пород с малыми размерами межзерновых пор, а также в нижних зонах замедленного и крайне замедленного водообмена, когда скорости фильтрации нисходящих вод не превышают значений 10^6 - 10^{11} см/сек. Это означает, что в течение 1 года они могут пройти расстояния от 1-3 м до 1-3 микрон соответственно, т.е. не выходят за пределы коры или даже зерна породы.

Характерно, что дистиллированная вода при температурах 20-23°C в течение 1 года извлекает не более 10 мг/л натрия, калия, кальция, а кремнекислоты не более 5-10 мг/л. Установлено, что кремний медленно покидает решетку минералов, особенно слоистых типа мусковита и каолинита. Al в количествах выше 0,01-0,1 мг/л освобождается только из минералов с каркасной структурой (нефелин, лабрадор). При разрушении растворами кислот скорость и интенсивность разрушения минерала пропорциональна концентрации кислоты и содержанию в минералах тетраэдрического Al и катионов кальция и натрия. Количественные данные по выносу элементов и соотношению их в растворах показывают, что скорость разрушения минералов лимитируется скоростью освобождения в раствор кремния, т.е. скоростью разрушения самих прочных алюмокремне-и слюдородных

и силоксановых связей в структуре минерала. Полученные данные указывают на то, что абсолютный вынос калия даже из минералов слоистого типа растет только с одновременным выносом в раствор кремния, что говорит о невозможности вымывания водой из межслоевого пространства катионов калия без разрушения структуры слюды. Зависимость общего разложения минералов от времени описывается парabolой и согласуется с данными Корренса (1954) по разложению минералов, проведенных в динамике, путем ультрафильтрации растворов через колонки с порошками минералов.

Влияние степени дисперсности

Данные по разложению минералов с разной величиной удельной поверхности минералов (определенена методом низкотемпературной адсорбции азота) показали, что процент разложения минералов возрастает в большее количество раз, чем происходит увеличение удельной поверхности минерала. Кроме того, во всех случаях происходит возрастание выноса элементов с 1 m^2 поверхности минерала, причем особенно увеличивается выход в раствор Al. Например, с увеличением удельной поверхности лабрадора в 1,5 раза, освобождение Al в раствор возрастает в 2-2,5 раза, а кремния в 1,6-1,7. В случае клинохлора при изменении уд. поверхности в 5,6 раза, процент разложения возрос в 7-12 раз, причем размер выноса с 1 m^2 больше у Al и кремния, чем у магния. Особенно сильно возрос вынос Al с 1 m^2 (в 4 раза) из растертого мусковита, в то время как вынос кремния увеличился только в 2 раза. Эти факты говорят о том, что дополнительное дробление и истирание минералов приводит не только к простому уменьшению размера зерен и увеличению их удельной поверхности, но одновременно к увеличению числа активных центров на поверхности минералов и ослаблению или нарушению отдельных

связей, главным образом связей Al и кремния с кислородом. ИК-спектры и термограммы растертых образцов указывают на наличие дополнительного количества воды и появление OH-групп на поверхности растертых образцов. Увеличение степени дисперсности имеет особенно большое значение при выветривании трудноразлагаемых пород и минералов (каолиниты, сланцы хлорит-серicitового, кварц-серicitового состава и т.д.).

Роль температурного фактора

Этот важный климатический фактор имеет наибольшее значение для освобождения из минералов кремния. Нами показано, что вода до 20⁰C выщелачивает из биотита и нефелина за сутки не более 0,2-0,4 мг/л кремнезема. Резкое повышение выноса кремния (в 5-10 раз) водой, которое может способствовать обогащению остаточной фазы алюминием и железом происходит выше 30-40⁰C (фиг. I). При этих же температурах в растворах обнаруживается Al в количествах до 0,2-1,36 мг/л, который затем быстро осаждается из растворов. Примечательно, что освобождение калия в раствор из слюд при температурах выше 5-20⁰C очень мало изменяется с ее повышением, в то время как из каркасных минералов вместе с кремнием наблюдается возрастание выхода в раствор калия, натрия и кальция (фиг. I). Повышение температуры приводит к увеличению степени диссоциации воды и слабых органических кислот, а это способствует повышению интенсивности разложения минералов.

Влияние pH и комплексообразования на освобождение Al из минералов

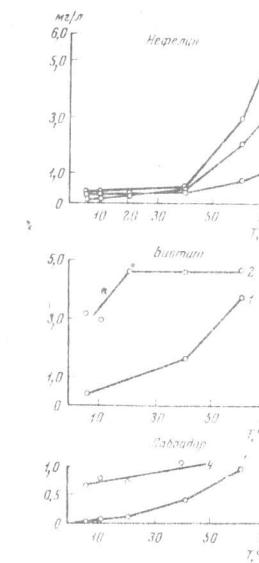
Большое число экспериментов по разложению минералов растворами органических кислот разной природы и концентрации позволяет

наметить два пути разделения алюминия и кремния при выветривании минералов. Присутствие в растворах невысоких концентраций слабо-комплексующих кислот типа янтарной, уксусной в пределах pH выше 4,5 в несколько раз увеличивает процент разложения минералов, способствуя выносу в раствор кремния и накоплению в остатке Al. Присутствие в растворах органических оксикислот и гумусовых кислот, которые образуют достаточно устойчивые комплексные соединения с алюминием, железом и титаном, всегда приводит к увеличению выноса в раствор не только этих элементов, но и кремния (особенно сильно в случае фульво- и гуминовых кислот из красноземной почвы), причем в условиях среды, где гидроксильные соединения алюминия и железа имеют малые величины растворимости. Эффект действия комплексообразования при разных значениях pH представлен на фиг. 2. Минимум действия этого фактора наблюдается при pH 8,0, а более сильное действие - в кислых средах, которые всегда способствуют разрушению алюмосиликатных минералов, в отличие от силикатов и кварца, разрушение которых катализируется главным образом ионами OH⁻ и мало зависит от концентрации H⁺ иона. По достижении насыщения происходит осаждение аморфных алюмоорганических (и железистых) соединений, а также алюмокремниевых гелей, обогащенных Al и Fe.

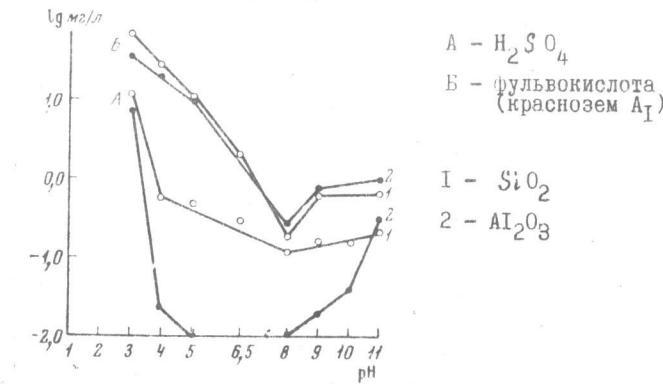
Разрушение минералов обычно сопровождается диспергацией зерен исходных минералов. Зерна минералов после разрушения округляются, пластинки слоистых минералов становятся тоньше, в них появляются трещинки. ИК-спектры остаточных минералов обнаруживают в некоторых случаях появление дополнительной воды и гидроксидов, а также расщепление основной полосы поглощения валентных Si-O-Si колебаний. В целом соотношение алюминия и кремния в растворах регулируется растворимостью соединений Al в растворах.

Полученные нами и другими исследователями результаты были приняты во внимание при рассмотрении механизма гидролитического разрушения алюмосиликатных минералов. Сущность его заключается в протекании двух типов реакций:

1) реакции присоединения H^+ иона к атомам кислорода, несущим избыток отрицательного заряда, возникающего вследствие замещения кремния на Al в тетраэдрах, с образованием ковалентной OH связи, что сопровождается освобождением катионов в раствор и 2) реакции нуклеофильного замещения OH^- ионом в сфере тетраэдрических атомов Al и кремния с использованием освобожденных от $\sigma_{II}^f - \rho_{II}$ связей $3d$ орбит атомов алюминия и кремния. Это приводит к образованию в переходном состоянии 5-координированных соединений этих атомов и перераспределению энергии по связям, которое может закончиться разрывом одной из $Si - O - Al$ и $Si - O - Si$ связей в минерале. Существенную роль в этом взаимодействии играет координационное число атомов Al и кремния, равное 4, которое позволяет им использовать свои $3d$ орбитали в процессах гидролитического разрушения минералов. Минералы, содержащие Al и кремний в координационно насыщенном состоянии с к. ч. = 6, в отличие от алюмосиликатов весьма устойчивы к разрушению (стиловит, гиббсит и др.), вследствие использования $3d$ орбиталей в осевых δ -связях с атомами кислорода. Разрушение таких связей требует значительно больших затрат энергии.



Фиг.1. Влияние температуры на вынос SiO_2 , K_2O , Na_2O , CaO при разрушении минералов водой
1- SiO_2 ; 2- K_2O ; 3- Na_2O ; 4- CaO



Фиг.2. Влияние pH на вынос в раствор SiO_2 и Al при разрушении нефелина в присутствии одинаковых концентраций H_2SO_4 и фульвокислот красноzemной почвы в растворе

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ АЛЮМИНИЯ В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ
И КИНЕТИКА ЕГО ОСАЖДЕНИЯ

При обсуждении вопросов об условиях накопления минералов свободного глинозема в корах выветривания и формах его переноса при осадочном образовании бокситов большинство исследователей ссылаются на величины равновесной растворимости гидроокисных соединений Al или опираются на широко известную кривую Магисттада. Однако, как показали исследования Асу, Бейтеса (1964), Асу (1973) и др., кислая ветвь этой кривой отвечает растворимости аморфных основных сульфатов, а не аморфной Al(OH)_3 . Все чаще в литературе стали использовать расчетные кривые растворимости аморфных и кристаллических форм Al(OH)_3 и др., минералов свободного глинозема, которые, по мнению Рисмана, Пиккета, Келлера (1969), являются гипотетическими идеализированными кривыми. Они не всегда отражают реальное поведение Al в растворах и кинетику его осаждения, подробные сведения о которых весьма необходимы для более глубокого понимания геохимических особенностей поведения Al в гипергенных процессах. Это явилось причиной постановки детальных исследований геохимических свойств и скорости осаждения Al в зависимости от состава и физико-химических условий среды.

Условия и кинетика осаждения Al из разбавленных
перхлоратных растворов

Прежде, чем исследовать геохимическое поведение Al в природных средах и влияние анионного и катионного состава природных вод на подвижность Al, осаждение и кристаллизацию его соединений, необходимо располагать достоверными сведениями о поведении его аквогидроксоионов в минеральных системах $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ в зависи-

симости от pH раствора. Легче всего поведение этих соединений изучать в перхлоратных растворах Al при их нейтрализации щелочью (NaOH), т.к. эта соль хорошо растворима, не дает комплексных и основных солей с ионом Al в растворах и хорошо диссоциирует в растворе на противоположно заряженные ионы. Исходя из экспериментальных данных по изотопному обмену (Сиенко, Клейн, Лестер, 1968) Al в таких растворах представлен октаэдрическим катионом — $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, который легко гидролизуется при подщелачивании.

При постановке экспериментов мы исходили из того, что скорость любой химической реакции прежде всего зависит от концентрации реагирующих веществ. Выбор концентраций от $2 \cdot 10^{-6}$ до $3 \cdot 10^{-3}$ мол/л (0,054–90 мг/л) был обусловлен теми величинами, которые известны для природных вод влажных тропических и субтропических областей с содержанием в них Al от 0,01 до 2–3 мг/л (Сапринина, 1963; Шварцев, 1972 и др.), а в отдельных случаях до 20–40 и даже 140 мг/л, которые приведены для вод зоны латеритов на западе Либерийского щита (Броневой, Михайлов, 1972).

Основные результаты сводятся к следующему:

Прежде всего наблюдается разный характер и условия осаждения Al из растворов с исходной концентрацией ниже 10^{-4} мол/л ($2,7$ мг/л Al) и при концентрациях 27 – 90 мг/л (фиг. 3). В первом случае максимум осаждения приурочен к pH 6,2–6,7, а во втором — к pH 7,5.

Равновесие с расчетной кривой растворимости аморфной гидроокиси (Al(OH)_3) наблюдалось через сутки в кислой и щелочной среде при малых исходных концентрациях Al в растворе (менее 3 мг/л). Однако вблизи изоэлектрической точки в области pH 5,5–8,0 происходило достаточно полное осаждение Al уже к 24–48 часам после нейтрализации, когда остаточные концентрации Al опускались до

значений 0,02 мг/л и ниже 0,002–0,005 мг/л.

При исходных концентрациях Al в растворе 27–90 мг/л в щелочной среде наблюдалась та же картина, что и при малых концентрациях, а в кислой среде происходила значительная задержка осаждения Al до значений pH 6,5–7,0, т.е. на 2–2,5 единицы pH по сравнению с расчетной кривой. Это связано с образованием полиядерных аквогидроксокомплексов Al с высоким положительным зарядом, который препятствует осаждению оксигидратов Al в течение 6–12 месяцев. Постепенно растворы из состояния прозрачного золя превращаются сначала в слабоопалесцирующие растворы с размером частиц менее 3500 Å, из которых только спустя 10–12 месяцев осаждается небольшое количество осадков, которые в области pH 4,5–5,5 представлены слабоокристаллизованным гиббситом. В процессе осаждения Al наблюдалось заметное подкисление растворов (на целые единицы pH) и растворение ранее выпавших осадков уже через 24 часа, причем растворы оставались прозрачными в течение 2–3 месяцев. В щелочной среде с pH 8–10 растворы Al характеризуются значительной неустойчивостью и более быстрым осаждением из них Al.

Обращает на себя внимание высокая устойчивость коллоидных соединений в кислых средах с pH 4,5–6,0, благодаря которым Al сохранялся в растворах в течение 6–12 месяцев в количестве нескольких десятков мг/л. Такие растворы неравновесны с расчетной кривой растворимости аморфной $\text{Al}(\text{OH})_3$ и не могут быть предсказаны с ее помощью из-за отсутствия учета скоростей химических реакций при ее построении.

Реальное поведение аквогидроксокоединений Al в зависимости от pH раствора при разных концентрациях было объяснено с позиций соотношения скоростей реакций гидролиза Al-ионов и реакций образования полиядерных аквогидроксоионов в процессе поликонденсации

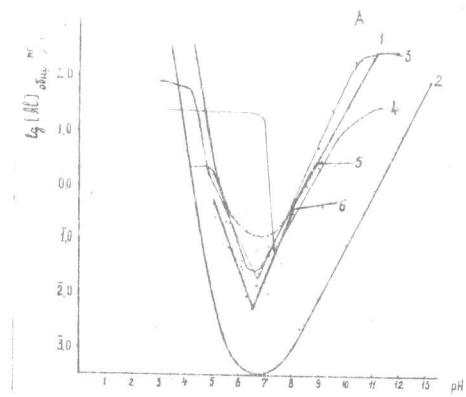
заряженных мономерных ионов с нейтральной формой $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3^0$. Причиной возникновения устойчивых полимерных катионов и коллоидных растворов при пересыщении (по отношению к растворимости гиббсита) более, чем в 10^5 является недостаточная концентрация OH⁻ ионов в средах с pH 4,5–6,5 для образования нейтральной формы $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3^0$ всеми ионами Al, находящимися в растворе. Вследствие этого скорость полимеризации (поликонденсации) нейтральной формы с положительно заряженными катионами $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ и $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$ оказывается более высокой, чем скорость гидролиза этих катионов с OH⁻ ионами раствора. Это ведет к возникновению в растворах полиядерных катионов и коллоидных частиц с высоким зарядом, препятствующим осаждению оксигидратов Al.

Характеристика продуктов осаждения Al из растворов

Изучение осадков Al методами рентгеновского, термического и химического анализа, а также методом ИК-спектроскопии показало следующее.

Осадки, выпавшие из растворов с концентрацией Al выше 10^{-4} мол/л, через 1–2 часа после их нейтрализации, представляют собой рентгеноаморфные вещества с большим содержанием молекулярной воды в их структуре – до 39,5% и 61–60,5% Al_2O_3 , что не соответствует по составу аморфной $\text{Al}(\text{OH})_3$. Поэтому их правильно называть оксигидратами алюминия, как это принято в химии (Реми, 1963).

В осадках, выпавших в щелочных средах с pH выше 8,0, но ниже 9,3 уже через 1–2 суток методами рентгеновского и ИК-спектроскопического анализа обнаружены байерит, гиббсит и нордстрандит, однако при старении осадков и естественном их подкислении в них исчезает нордстрандит и возрастает содержание гиббсита. Байерит в средах с pH ниже 6,75 метастабилен и постепенно переходит в гиббсит.



Фиг. 3. Сравнение кривых растворимости Al с кривыми осаждения его из сульфатных и перхлоратных растворов в зависимости от концентрации Al.

1- расчетная кривая равновесной растворимости аморфной $\text{Al}(\text{OH})_3$.

2- расчетная кривая равновесной растворимости гиббсита.

3- из $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $C=90$ мг/л, через 2 часа.

4- из $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$, $C=27$ мг/л, через 24-48 часов.

5- из $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$, $C=2,7$ мг/л, через 24-48 часов.

6- из $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$, $C=0,54$ мг/л, через 2-48 часов.

В средах с pH ниже 5,75 в осадках обнаружен только гиббсит. Однако при pH менее 5,0-5,5 осадки образуются очень медленно, их удалось собрать только через 10-12 мес. и представлены они тонкокристаллическим слабоокристаллизованным гиббситом.

При низких концентрациях Al в растворах (менее 2,7 мг/л) его осаждение происходит очень быстро и в средах с pH ниже 7,5-8,0. Остаточные концентрации Al в растворах опускаются до значений ниже 0,005 мг/л, что свидетельствует об образовании кристаллических форм соединений $\text{Al}(\text{OH})_3$, однако нам не удалось получить достаточного количества материала для рентгеновского исследования, но по данным Хема и Роберсона (1967) такие осадки состоят из гиббсита. Подобные же выводы можно сделать на основании значений pH среды, содержания Al в растворах и изучения осадков, выпавших из более концентрированных растворов.

Влияние сульфатов на поведение Al в растворах

Проведено изучение поведения Al при нейтрализации растворов сульфата Al до разных значений pH в интервале pH 3-11. Исходная концентрация Al - 81 мг/л. pH начала осаждения Al совпадает с pH начала гидролиза (4, 1-4, 2). Максимум осаждения находится при pH 6,7, но остаточная концентрация алюминия при этом составляет 0,02 мг/л Al, т.е. на порядок ниже, чем по данным Магистада (1925) и др., исследователей, которые работали с более концентрированными растворами по Al. Растворы в кислой области мало меняются по pH и концентрации, а в осадках из них обнаружены аморфные основные сульфаты, раскристаллизация которых не наблюдалась в течение более 12-15 мес. В щелочных средах растворы мало устойчивы и при pH менее 10 идет достаточно быстрое падение концентрации Al (через 24-48 часов). В осадках при pH 5,75

через один год обнаружен слабокристаллический гиббсит, при pH 6,9 - гиббсит с примесью байерита, при pH 7,6 - смесь нордстрандита с байеритом, а в более щелочной среде с pH 9,14 - только один байерит.

Таким образом, присутствие сульфат-иона в растворах расширяет границы осаждения Al в кислой области, вызывая выпадение осадков в соответствии с расчетной кривой растворимости, но одновременно препятствует кристаллизации осадков основных сульфатов в кислых средах до pH 5,75-6,1.

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ НА ПОДВИЖНОСТЬ АЛЮМИНИЯ В РАСТВОРАХ

Для изучения были выбраны щавелевая кислота и фульвокислоты из красноземной почвы, как вещества, легко формирующиеся в почвах и в небольших количествах в условиях теплого гумидного климата. Эти кислоты сильно отличаются по составу, набору функциональных групп, их расположению, молекулярному весу, а, следовательно, и по своим химическим свойствам и способности к комплексообразованию. Получены следующие результаты.

Присутствие 0,001 н раствора щавелевой кислоты, добавленной к раствору перхлората Al (90 мг/л), задерживало осаждение Al по сравнению с осаждением из перхлоратных растворов до pH 7,0. Максимум осаждения через 48 часов был смешен к pH 8,3, где остаточная концентрация Al составляла 1,3-1,5 мг/л. С увеличением концентрации щавелевой кислоты до стехиометрического соотношения с Al, необходимого для образования известного оксалатного комплекса Al (C_2O_4)³⁻ наблюдалось сужение интервала pH осаждения Al и увеличение остаточной концентрации. Осадки представлены многоводными аморфными соединениями, в составе которых на ИК-спектрах

обнаружены оксалатные группы.

Максимальное осаждение Al в присутствии 0,001 н растворов фульвокислот (Сорг - 62 мг/л) происходило в интервале pH 6,6-7,5, остаточные концентрации Al падали до 0,2-0,02 мг/л. Ход кривой осаждения через 48 часов в кислой области практически совпадает с кривой осаждения Al из сульфатных растворов. Однако кривая растворения Al в щелочной среде с pH выше 8,0 имеет более крутой подъем, чем в случае с сульфатом Al, т.к. именно в щелочной среде фульвокислоты образуют наиболее прочные комплексные соединения с Al хелатного типа. Это подтверждилось при изучении комплексообразования методом потенциометрического титрования, результаты которого указывают на резкое возрастание pH-эффекта в нейтрально-щелочных средах. В составе осадков обнаружено большое содержание фульвокислот, концентрация которых в растворах упала до 1-2 мг/л Сорг. Увеличение концентрации фульвокислот в растворах с тем же исходным содержанием Al приводит к сдвигу максимума осаждения Al в кислую область к pH 5-6 вдоль кислой ветви кривой его осаждения и значительному возрастанию растворимости алюминия в слабокислых и нейтрально-щелочных средах.

Наблюдения за концентрацией Al в растворах в течение длительного времени показали однако, что со временем процесс гидролиза постепенно разрушает комплексные соединения. Максимум осаждения в присутствии органических кислот сдвигается через 6 месяцев к pH 7,5-8,0 и в осадках появляется нордстрандит. В природных условиях разрушению Al-органических соединений и освобождению из них Al, как доказано в работах микробиологов, способствует жизнедеятельность микроорганизмов.

Из всего сказанного вытекает, что низкая растворимость гидроокисных соединений Al в средах с pH 5-8 и быстрое образование

полимерных частиц, в сотни раз превышающих размеры отдельных ионов или молекул, являются основными причинами резкого падения коэффициентов диффузии этих соединений и отставания их миграций, по сравнению с другими элементами, при движении водных растворов в пористых породах коры выветривания, что приводит к относительному обогащению пород Аl. Наилучшие условия кристаллизации гиббсита ($\text{pH } 5,5\text{--}6,7$ и температуры не менее $30\text{--}40^\circ$) создаются в верхних зонах коры выветривания, расположенных на приподнятых, хорошо дренируемых участках рельефа, где наблюдаются низкие содержания кремния в водах, благодаря его интенсивному выносу.

Растворимые коллоидные и алюмоорганические соединения могут играть определенную роль в перераспределении Аl в верхних зонах коры выветривания. Они способствуют абсолютному обогащению этих зон глиноzemом, а также участвуют при деградации и переотложении латеритных продуктов выветривания и при формировании алюмокальцитовых панцирей (кирас). Дальний перенос Аl коллоидно-химическим путем, очевидно, невозможен, вследствие резкой смены геохимической обстановки при смешении дренирующих коры выветривания растворов с поверхностными и атмосферными водами, что приводит к большому разбавлению растворов и притоку кремнезема, что может способствовать быстрому осаждению алюминия из растворов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные выводы работы:

1. Скорость разложения алюмосиликатных и силикатных минералов определяется скоростью разрушения самых прочных $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ и $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ связей в их структуре. Установлено, что устойчивость минералов к разложению снижается с увеличением отношения тетраэдрического Аl к кремнию и с возрастанием количества Са и

натрия в составе компенсирующих катионов и Fe (II), Са и магния в составе октаэдрических катионов в минералах со слоистой структурой.

2. Количество показано влияние внешних условий среды на степень разрушения минералов и вынос в раствор его компонентов. Соотношение выносимых в раствор Аl и кремния контролируется величиной растворимости соединений алюминия в растворах при заданных условиях среды.

3. Степень разрушения алюмосиликатов всегда увеличивается с возрастанием концентрации H^+ и OH^- ионов в отличие от силикатов Аl и кварца, разрушение которых катализируется в основном OH^- ионами. Это положено в основу предложенной схемы обменного гидролитического разрушения алюмосиликатов и силикатов Аl, при разработке которой использованы современные представления о механизмах реакций и квантово-химические свойства атомов алюминия и кремния и особенности строения их связей в минералах.

4. Экспериментально показано, что скорость и полнота осаждения Аl из раствора зависит от природы аниона и абсолютной концентрации Аl в растворе, которая определяет также интервал pH осаждения гидроокисных соединений Аl. Рассмотрено распределение мономерных, полиядерных и коллоидных форм алюгидроксоединений Аl в зависимости от pH среды.

5. Экспериментально показано многообразное влияние органических кислот на растворимость соединений Аl. В зависимости от природы органических веществ и количественных соотношений их с Аl в растворе, органические кислоты могут как способствовать быстрому осаждению Аl в виде алюмо-органических соединений, так и повышать подвижность Аl, связывая его в растворимые комплексные

соединения, которые представляют одну из форм миграции АІ в почвенных и поверхностных водах.

6. Экспериментально установлено, что образование гиббсита происходит при осаждении алюминия в кислых средах с рН ниже 6,7-7,0. Оптимальными физико-химическими условиями накопления гиббсита в корах выветривания следует считать температуру не выше 30-40°С и среды с рН 5,5-6,7, в которых наблюдается достаточно быстрое осаждение АІ из растворов с концентрацией менее 10^{-4} М/л и в которых при разрушении минералов освобождается небольшое количество кремнекислоты до 1-5 мг/л, чему благоприятствуют также высокие интенсивности водообмена в верхних зонах коры выветривания на приподнятых участках рельефа.

Список опубликованных работ по теме диссертации

1. Разложение некоторых минералов органическими кислотами (в соавторстве с И.И.Гинзбургом, Р.С.Яшиной, В.В.Беляцким, Т.С.Нужденовской). В кн. "Химия земной коры", т.1. Изд-во АН СССР, 1963.
2. Разложение минералов органическими кислотами (в соавторстве с В.В.Беляцким, Т.С.Нужденовской, З.С.Рождественской). Автoreферат. Тр. ИГЕМ АН СССР, М., 1965.
3. Изучение разложения минералов в зависимости от времени взаимодействия их с кислотами (в соавторстве с З.С.Рождественской). Автореферат. Тр. ИГЕМ АН СССР, М., 1965.
4. Влияние времени воздействия органических кислот на разложение минералов (в соавторстве с З.С.Рождественской). В сб. "Экспериментальные исследования по разложению минералов органическими кислотами". Изд-во "Наука", 1968.
5. Разложение минералов органическими кислотами (в соавторстве с И.И.Гинзбургом, В.В.Беляцким, Т.С.Нужденовской, З.С.Рождественской). В сб. "Экспериментальные исследования по разложению минералов органическими кислотами". Изд-во "Наука", 1968.
6. Некоторые вопросы разложения минералов простыми органическими кислотами. В сб. "Кора выветривания", № 10. Изд-во "Наука", 1968.
7. О роли температурного фактора при выветривании минералов. Тезисы доклада на Всесоюзном семинаре по геохимии гипергенеза и корам выветривания. Минск, 1969.
8. О влиянии температуры на разложение биотита и нефелина и вынос из них алюминия природными органическими кислотами (в соавторстве с З.С.Рождественской). В сб. "Кора выветривания", № 12. Изд-во "Наука", 1973.

9. Свойства органо-минеральных соединений и их роль в процессах выветривания. В кн. "Рудоносные коры выветривания". Изд-во "Наука", 1974.

10. Механизм разрушения алюмосиликатных и силикатных минералов. В сб. "Кора выветривания", № 14. Изд-во "Наука", 1974.

11. Экспериментальное изучение выноса алюминия в зоне гипергенеза. Монография (в соавторстве с Е.И.Соколовой, З.С.Рождественской). Изд-во "Наука", 1974.

Основные положения диссертации докладывались: на Совещании по геохимии гипергенеза (Минск, 1964), Всесоюзном семинаре по геохимии гипергенеза и корам выветривания (Минск, 1969), Совещании по рудоносным корам выветривания (Москва, 1972), Совещании по особенностям гидрогеологического режима и физико-химическим условиям образования кор выветривания (Москва, 1973).