

**Трофимов С.Я., Соколова Т.А.,
Дронова Т.Я., Толпешта И.И.**

**МИНЕРАЛЬНЫЕ
КОМПОНЕНТЫ ПОЧВ**

Москва 2007

Трофимов С.Я., Соколова Т.А., Дронова Т.Я., Толпешта И.И.
Минеральные компоненты почв: учебное пособие по некоторым главам курса химии почв. Тула, Гриф и К, 2007, 104 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Общая характеристика состава твердой фазы почв. Соединения кремния в почвах

- 1.1. Общая характеристика состава твердой фазы почв
- 1.2. Общая характеристика минералогического состава твердой фазы почв
- 1.3. Общие сведения о химии кремния. Соединения кремния и углерода и их взаимодействия – отражение биокосной природы почвы
- 1.4. Растворимость кремния в природных водах, кремниевые кислоты в растворах и их поглощение почвой
- 1.5. Роль соединений кремния в почвах

2. Основы кристаллохимии, строение кристаллических решеток, свойства и происхождение основных групп глинистых минералов. Методы изучения глинистых минералов

- 2.1. Значение исследования глинистых минералов в почвах
- 2.2. Основы кристаллохимии глинистых минералов
- 2.3. Основные элементы строения кристаллических решеток глинистых минералов. Определение понятия «глинистые минералы»
- 2.4. Принципы классификации глинистых минералов
- 2.5. Строение, свойства и происхождение основных групп глинистых минералов, их влияние на свойства почв
 - 2.5.1. Минералы группы каолинита

2.5.2. Минералы группы слюд и иллитов

2.5.3. Минералы группы монтмориллонита

2.5.4. Минералы группы вермикулита

2.5.5. Минералы группы хлорита

2.5.6. Минералы группы почвенных хлоритов

2.5.7. Группа смешанослойных минералов

2.6. Принципы рентгеновского фазового анализа – основного метода изучения глинистых минералов. Диагностика глинистых минералов по рентгенограммам.

2.6.1. Принципы рентгеновского фазового анализа

2.6.2. Особенности получения дифракционной картины от глинистых минералов

2.6.3. Диагностика глинистых минералов по рентгенограммам.

2.7. Принципы термического анализа. Диагностика глинистых минералов по термограммам

3. Некоторые неглинистые компоненты тонкодисперсных фракций почв. Строение, свойства, происхождение и влияние на свойства почв

3.1. Минералы группы аллофанов и имоголита

3.2. Минералы группы гидроксидов Fe и Al

4. Выветривание минералов – один из главных процессов почвообразования

4.1. Общие представления о процессах выветривания. Главные факторы выветривания. Типы реакций, происходящих при выветривании минералов.

4.2. Трансформационные изменения слоистых силикатов и растворение и синтез минералов – основные процессы химического выветривания минералов

4.2.1. Трансформационные изменения слоистых силикатов

4.2.2. Растворение минералов

4.2.3. Синтез минералов

4.3. Ряд минералов по устойчивости к выветриванию

4.4. Типы выветривания

4.5. Термодинамический подход к оценке устойчивости минералов в почвах

4.5.1. Некоторые основные понятия и термины и уравнения термодинамики равновесных систем

4.5.2. Пример построения диаграмм термодинамической устойчивости минералов

4.6. Изменения некоторых химических почвенных свойств в результате выветривания минералов

1. Общая характеристика состава твердой фазы почв. Соединения кремния в почвах

1.1. Общая характеристика состава твердой фазы почв

Почва – система **гетерогенная**, в ее состав входят твердая, жидкая и газообразная фазы. Некоторые исследователи в качестве еще одной самостоятельной фазы рассматривают также живое население почвы – почвенную биоту (А.А.Роде, 1971).

Твердая фаза составляет материальную основу почвы. Твердофазные компоненты почвы представлены минеральными, органическими и органо-минеральными соединениями.

В минеральных почвах и горизонтах объем твердой фазы почвенной массы в природных условиях сильно варьирует в зависимости от влажности – от > 90% в сухих почвах до 40-50% в полностью увлажненных почвах. В органических почвах (торфяниках) и горизонтах твердая фаза представлена почти полностью органическим веществом, и во влажном состоянии на твердые фазы приходится иногда не более 10% массы, вследствие меньшей плотности органического материала по сравнению с водой.

Характерным свойством твердой фазы почвы как самостоятельного естественно-исторического тела является **полидисперсность**. Это значит, что твердые частицы, входящие в ее состав, могут иметь существенно разные размеры, иногда различающиеся на много порядков – от тонких коллоидов (<0,1 мкм) до десятков сантиметров и более (обломки плотных пород).

Еще одним типичным почвенным свойством является ее **полиминеральность**. Это значит, что состав минеральных компонентов почв представлен большим количеством индивидуальных минеральных видов. В почвах могут присутствовать все минералы, которые вообще встречаются в земной коре.

1.2. Общая характеристика минералогического состава твёрдой фазы почв

В состав минеральных компонентов почв входит большое число разнообразных минералов. По происхождению все минералы в составе твёрдой фазы почвы можно условно разделить на **унаследованные** от породы, **трансформированные** в процессе выветривания и почвообразования и **новообразованные** в процессе почвообразования. Под трансформированными понимают минералы, химический состав которых отличается от исходного минерала, но при этом сохраняется окристаллизованность и принадлежность минерала к тому же классу и подклассу минералов, к которому относится исходный минерал. Это понятие, как правило, относят к слоистым силикатам. Под новообразованными понимают минералы, образовавшиеся в результате осаждения из раствора – т.е. синтеза.

Унаследованные от породы минералы, входящие в состав изверженных пород, в почвоведении часто называют **первичными** минералами. Глинистые минералы – исходные, трансформированные и новообразованные – обычно относят к **вторичным** минералам. В использовании этих терминов нет полной определенности и единообразия – глинистые минералы рассматриваются почвоведомы как вторичные, хотя значительная их часть в почвах может наследоваться от породы и даже в составе породы иметь негипергенное происхождение. В то же время, в геологии под «вторичными» понимают минералы, которые образовались в результате постмагматических процессов, и среди них может быть, например, вторичный кварц.

Унаследованными от породы могут быть практически все минералы, встречающиеся в земной коре, трансформированными – ряд широко распространенных минералов подкласса слоистых силикатов, новообразованными – минералы подкласса слоистых силикатов, аморфные силикаты, минералы

класса оксидов и гидроксидов (преимущественно Fe и Al), а также карбонаты Ca и Mg, гипс и минералы легкорастворимых солей.

Среди унаследованных минералов преобладающими являются соединения кремния: диоксид кремния – **кварц** SiO_2 и соли кремниевых кислот – **силикаты** и **алюмосиликаты**; на долю этих минералов приходится до 90% от массы земной коры.

Силикаты и алюмосиликаты представлены преимущественно наиболее устойчивыми минералами группы полевых шпатов, среди которых наибольшее распространение имеют альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ и калиевые полевые шпаты – ортоклаз и микроклин с одинаковой формулой KAlSi_3O_8 . Содержание кварца и полевых шпатов в твердой фазе большинства почв и почвообразующих пород измеряется десятками массовых процентов. Остальные минералы класса силикатов – слюды, хлориты, амфиболы, пироксены, оливин, а также разнообразные акцессорные минералы, встречаются в большинстве почв и почвообразующих пород в меньших количествах.

Все эти минералы представлены преимущественно частицами песчаного и пылеватого размера.

Тонкодисперсные фракции (тонкопылеватая, коллоидная, предколлоидная) минеральной части почв представлены преимущественно **глинистыми минералами** – тонкодисперсными слоистыми силикатами, которые по происхождению могут или наследоваться от породы, или образовываться в результате трансформационных изменений и (или) осаждения из раствора (синтеза) в процессе почвообразования.

Еще одним важным минеральным компонентом тонкодисперсных фракций почв являются **аморфные алюмосиликаты** (аллофаны, имоголит) и аморфные или окристаллизованные минералы гидроксидов Fe и Al, которые могут наследоваться от породы или быть новообразованными.

В составе фракций разного размера в небольших количествах встречается также **опал** – аморфный минерал, имеющий формулу $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, пред-

ставленный фитолитами – псевдоморфозами опала по растительным остаткам – и другими формами.

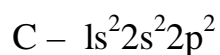
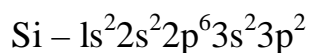
В минералогическом составе различных гранулометрических фракций почв и пород в небольшом количестве встречаются также так называемые **акцессорные минералы** – эпидот, циркон, рутил, сфен, турмалин и другие. Часть из них тоже относится к классу силикатов.

В почвах аридных регионах в составе твердой фазы почв широко распространены минералы классов **карбонатов, сульфатов и хлоридов**. Среди карбонатов в почвах чаще других встречаются кальцит (CaCO_3), магнезит (MgCO_3) и доломит ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$). Сульфаты в почвах представлены преимущественно гипсом ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и сульфатами Na – тенардитом (Na_2SO_4), мирабилитом ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), и двойным сульфатом Na и Mg – астрахани- том ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), хлориды – чаще всего, галитом (NaCl). Все эти минералы могут быть представлены частицами различных размеров и могут наследоваться почвой от породы или быть новообразованными – т.е. осаждаются из растворов в процессе почвообразования.

1.3. Общие сведения о химии кремния. Соединения кремния и углерода и их взаимосвязи – отражение биокосной природы почвы

Кремний по содержанию в земной коре (27,7%) находится на втором месте после кислорода.

Свойства кремния как химического элемента определяется его положением в периодической таблице элементов и соответствующим строением атома. Кремний и углерод – это элементы IV группы периодической системы, поэтому они обладают многими сходными свойствами. Электроны в атомах Si и C распределены следующим образом:



Поэтому оба элемента проявляют высшую валентность, равную 4, и образуют однотипные высшие оксиды – SiO_2 и CO_2 , широко распространенные в природе.

Кремний, также как и углерод, способен образовывать цепочки линейно полимеризованных атомов — Si—Si—Si— . Однако большее число внутренних электронов, по сравнению с атомами С, не позволяет атомам кремния сблизиться настолько, чтобы образовалась двойная или тройная связь. Это одно из важнейших химических отличий кремния от углерода.

Минералы – соединения кремния наследуются почвами от материнских пород, трансформируются и синтезируются в ходе почвообразования. Источниками органических соединений углерода в почвах служат растительные и животные остатки. Таким образом, в почвах соединения кремния и углерода отражают влияние двух начал – живого и неживого – в процессе почвообразования и двух факторов почвообразования: материнской породы и биоты. Взаимодействие соединений кремния и органических веществ, приводящее к образованию минералоорганических соединений или глинисто-гумусовых комплексов, составляет характерную и одну из наиболее важных черт почвообразования.

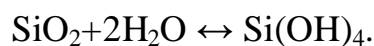
Процессы взаимодействие минералов с соединениями биологической природы являются типичным примером **биокосных** взаимодействий.

Кремнию и углероду свойственен очень широкий диапазон их содержания как по разным генетическим горизонтам в пределах одного профиля, так и по различным типам почв. Органические соединения углерода могут составлять до 95-99% всей массы почвы в горизонтах подстилки, в торфянистых и других органогенных горизонтах при почти полном отсутствии в нижележащих минеральных горизонтах. Аналогичный диапазон колебаний характерен и для соединений кремния. В горизонтах Е песчаных подзолистых почв SiO_2 составляет 80-90% и более, тогда как в органогенных горизонтах оно может не превышать долей процента.

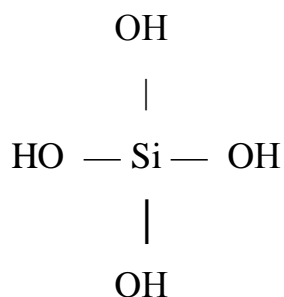
1.4. Растворимость кремния в природных водах, кремниевые кислоты в растворах и их адсорбция почвой

Различные формы диоксида кремния и других его соединений частично способны переходить в почвенный раствор, но механизмы реакции и образующиеся при этом растворенные формы Si изучены недостаточно. Сложность исследования этого вопроса связана со способностью кремниевых кислот образовывать полимерные формы, коллоидные растворы, а также с большой ролью в этих процессах реакций гидратации и дегидратации.

В чистой воде происходит образование ортокремниевой кислоты:

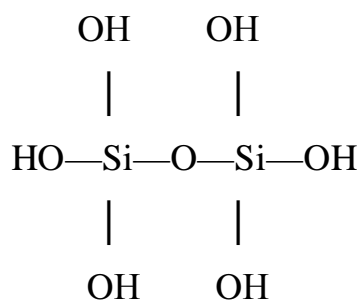


Структура ее молекулы выглядит следующим образом:

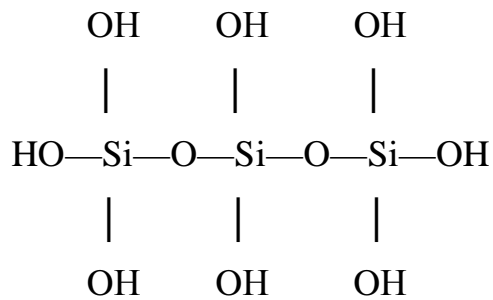


Ортокремниевая кислота относится к числу очень слабых кислот, ее диссоциация характеризуется следующими константами: $\text{pK}_1=9,9$, $\text{pK}_2=11,8$, $\text{pK}_3=13,7$. Поэтому даже анион угольной кислоты может вытеснить анион кремниевой кислоты из ее солей.

В растворах с концентрацией SiO_2 свыше 140 мг/л присутствуют поликремниевые кислоты – продукты полимеризации ортокремниевой кислоты, такие, как:



или



Растворимость оксидов кремния в почвенных растворах зависит от многих факторов: степени окристаллизованности SiO_2 , величины рН, режима влажности и др. Растворимость кварца в воде составляет примерно $2 \cdot 10^{-4}$ моль/кг, нарастая при увеличении рН. Растворимость аморфного кремнезема зависит от степени гидратированности и может быть в 10 раз выше, чем растворимость кварца. Дегидратация аморфного кремнезема приводит к аккумуляции SiO_2 в почвах, что характерно для аридных регионов.

Растворимость аморфного SiO_2 нелинейно зависит от реакции среды, составляя при рН 0 примерно 100 мг/л, при рН 3 - 40 мг/л, при рН 5 - 110 мг/л, при рН 10-11 - до 300-400 мг/л.

Третий фактор, от которого зависит концентрация кремния в почвенных растворах, - адсорбция кремнекислоты твердыми фазами почвы. На этот процесс существенное влияние оказывает как состав твердых фаз, так и рН почвенного раствора, влияющего на соотношение диссоциированных и недиссоциированных форм кремнекислоты в растворе и реакционную способность поверхностных функциональных групп.

Наиболее активно адсорбируют кремнекислоту свежесаждаемые гидроксиды поливалентных металлов и аллофаны; в меньшей мере поглощают SiO_2 кристаллические минералы, обогащенные железом. Не активны в этом отношении карбонаты, гумусовые вещества. В небольших количествах молекулы $\text{Si}(\text{OH})_4$ адсорбируются кварцем. От концентрации кремнекислоты в почвенном растворе зависят многие важные процессы трансформации и синтеза минералов.

1.5. Роль соединений кремния в почвах

Роль соединений кремния в почвах определяется следующим:

1. Соединения кремния в большинстве почв и горизонтов, преобладавая в составе твердой фазы, создают их «вещественную основу», основной костяк почвенной массы, выполняя тем самым важнейшую конституционную роль.

2. В минеральных почвах и горизонтах от содержания и состава тонкодисперсных слоистых силикатов – глинистых минералов – зависят основные сорбционные, водно-физические и многие агрохимические свойства почв. (Рассмотрению глинистых минералов – важнейшего компонента твердой фазы почв посвящена следующая глава).

3. Распределение содержания кремния по почвенному профилю служит одним из важнейших показателей типа протекающих процессов; по мольным отношениям $\text{SiO}_2:\text{R}_2\text{O}_3$ или $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ различают основные типы выветривания.

4. Кремний входит в состав растений, и в определенных условиях его концентрация в растворе влияет на урожай. Содержание кремния в золе растений колеблется в очень широких пределах: от 0,5—2,5% в водорослях и грибах почти до 30% в хвощах. Довольно много кремния в золе злаков — до 18—20%. На бедных доступными фосфатами почвах внесение растворимых соединений кремниевой кислоты повышает доступность фосфатов растениям.

3. Присутствие в почвах тяжелого гранулометрического состава кварца и полевых шпатов, представленных песчаными частицами, может несколько улучшать их водно-воздушный режим. Поэтому для многих тяжелых почв рекомендуется пескование как мелиоративный прием.

2. Основы кристаллохимии, строение кристаллических решеток, свойства и происхождение основных групп глинистых минералов

2.1. Значение исследования глинистых минералов в почвах

Учение о глинистых минералах к настоящему времени сформировалось как самостоятельный раздел цикла наук о Земле, в том числе и как самостоятельный раздел почвоведения. Это связано с большой химической активностью и с высокой степенью дисперсности глинистых минералов.

Основная часть глинистого материала находится в самой тонкодисперсной – илистой фракции. Благодаря высокой степени дисперсности глинистые минералы характеризуются огромными величинами удельной поверхности, измеряемыми десятками и сотнями квадратных метров на 1 г минерала.

Глинистые минералы обладают большой химической активностью, что объясняется влиянием ряда факторов. На поверхности глинистых кристаллитов находятся ионы кислорода и (или) гидроксильные группы, легко дающие водородные связи. Большинство глинистых минералов имеет отрицательный заряд кристаллической решетки, который нейтрализуется положительно заряженными частицами – катионами. Вокруг находящихся на поверхности глинистых кристаллитов катионов формируется сильное электрическое поле, что способствует проявлению каталитических свойств глинистых минералов.

Еще одним фактором, определяющим высокую химическую активность глинистых минералов, является наличие в их кристаллических решетках ионов с переменной валентностью, прежде всего – железа. В зависимости от почвенно-геохимических условий железо в кристаллических решетках глинистых минералов может менять свою валентность, и поэтому по отношению к внешней среде глинистые минералы могут играть роль окислителей или восстановителей.

Молекулы воды на поверхности глинистых минералов, особенно если они попадают в электрическое поле находящихся на поверхности катионов, характеризуются рядом специфических особенностей, в том числе и повышенной способностью к диссоциации. При этом гидроксильная группа остается вблизи катиона, а ион водорода может диссоциировать, что придает воде ярко выраженные кислотные свойства.

Изучение содержания и состава глинистых минералов в почвах имеет большое теоретическое и практическое значение. Содержание этих минералов обычно колеблется от нескольких процентов в почвах легкого гранулометрического состава до 20-40% в суглинистых и глинистых почвах. Поверхность глинистых минералов – это арена, на которой в почвах непрерывно происходят реакции сорбции-десорбции, фиксации и обмена катионов и других частиц, реакции гидратации и дегидратации, т.е. многие основные реакции взаимодействия раствора с силикатными компонентами почвы.

Содержание и состав глинистых минералов определяют основные сорбционные свойства минеральных почвенных горизонтов с низким содержанием органического вещества – различные виды емкости катионного и анионного обмена, способность к фиксации ряда минеральных и органических компонентов и другие сорбционные характеристики.

Во многих почвенных типах минералы тонкодисперсных фракций являются прямым продуктом современного или древнего почвообразования. Во всех почвах глинистые минералы, унаследованные от породы, подвергаются изменениям в процессе почвообразования, иногда – вплоть до полного их разрушения. Процессы образования, трансформации, разрушения и перемещения глинистого материала относятся к числу важнейших процессов, формирующих почвенный профиль, и их изучение необходимо при решении генетических проблем почвоведения.

2.2. Основы кристаллохимии глинистых минералов

Глинистые и другие тонкодисперсные минералы, встречающиеся в земной коре и в почвах, представлены преимущественно кристаллическими соединениями, т.е. частицами, в которых атомы и ионы чередуются по определенным законам, формируя кристаллическую решетку. Каждое кристаллическое вещество характеризуется своим собственным законом чередования атомов и ионов в решетке.

Наука о законах пространственного распределения атомов в кристаллических веществах называется кристаллохимией. В настоящей главе рассматриваются некоторые принятые в кристаллохимии понятия и термины, необходимые для понимания строения кристаллических решеток глинистых минералов.

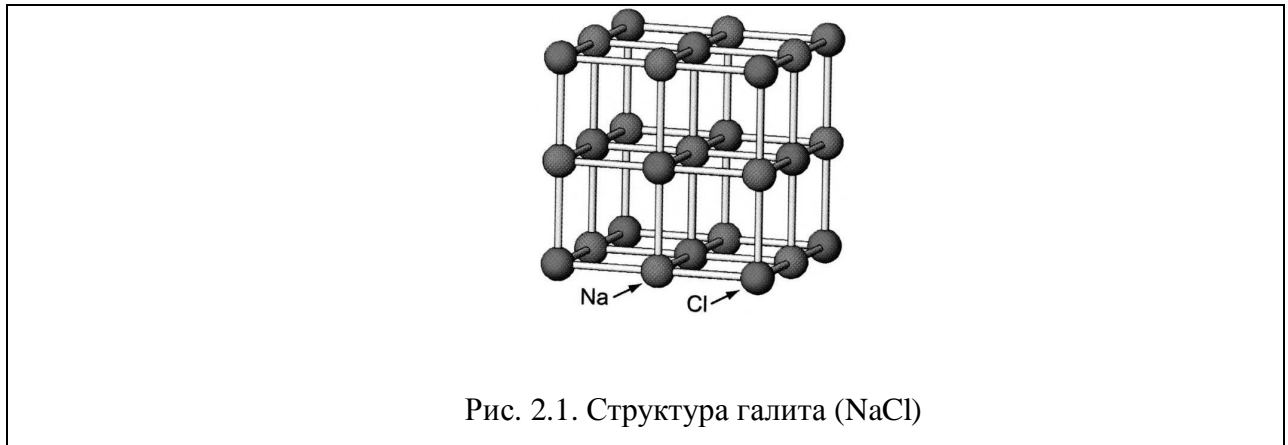
Координационное число и координационный многогранник. Каждый атом или ион в кристаллической решетке находится в окружении других атомов и ионов. В кристаллохимии число ближайших к данному атому соседних атомов или ионов в кристаллической решетке (в случае атомной кристаллической структуры) или молекул (в молекулярных структурах) называется *координационным числом*. При этом ионы в кристаллических решетках всегда бывают окружены ионами противоположного знака.

На рис. 2.1 в качестве примера изображена кристаллическая решетка NaCl, в которой каждый ион Na^+ окружен шестью атомами Cl, а каждый ион Cl окружен шестью ионами Na^+ . Это значит, что и Na^+ , и Cl находятся в центре октаэдров, т.е. в шестерной координации.

Если мысленно соединить прямыми линиями атомы или ионы, ближайшие к данному атому или иону, получится трехмерная структура, которая называется *координационным многогранником*.

В настоящее время широко распространенным приемом словесного описания и схематического графического изображения структур минералов, в том числе и глинистых, является представление их кристаллических

решеток в виде закономерного сочетания в трехмерном пространстве определенных типов координационных многогранников.



Радиусы и координационные числа ионов. В таблице 2.1 приведены значения ионных радиусов и координационные числа для некоторых ионов, широко распространенных в кристаллических решетках глинистых минералов и многих других силикатов.

Известно, что величины ионных радиусов невозможно непосредственно измерить, поэтому их рассчитывают, исходя из следующих допущений: 1) ионный радиус кислорода равен 0,140 нм; 2) сумма радиусов катиона и аниона равна межатомному расстоянию; 3) ионный радиус зависит от координационного числа, но не зависит от структуры, в которую ион входит. Информация о величинах ионных радиусов впервые были получена Гольдшмидтом в 1926 г и впоследствии уточнена акад. Н.В.Беловым и другими исследователями.

Из таблицы 2.1 видно, что радиусы анионов существенно превышают радиусы катионов, а для ионов, относящихся к одной группе периодической системы, закономерно возрастают с увеличением атомного номера: Na^+ (0,118 нм) < K^+ (0,151 нм) < Rb (0,161 нм). Это связано с тем, что при переходе от одного периода к другому возрастает число электронных оболочек, что приводит к увеличению размера иона. Для ионов с переменной валентностью величины ионных радиусов уменьшаются с возрастанием заряда, например Fe^{2+} (0,078 нм) > Fe^{3+} (0,065 нм), поскольку уменьшается число электронов на

внешней орбитали. В пределах одного ряда периодической системы величины ионных радиусов также уменьшаются с возрастанием заряда, т.е. при переходе к элементу с большим атомным номером: Na (0,118 нм) > Mg (0,072 нм) > Al (0,054 нм).

Таким образом, ионы в кристаллических решетках существенно отличаются друг от друга по своим размерам. Это обстоятельство создает определенные сложности при изображении структур, особенно в виде двумерных рисунков, поскольку, если соблюсти в выбранном масштабе истинные пропорции размеров ионов в соответствии с их ионными радиусами, хорошо будут видны только анионы (в основном – кислород), которые будут загораживать катионы, имеющие значительно меньшие размеры.

Поэтому иногда в соответствующих руководствах пользуются способом изображения, при котором все ионы показаны шариками одинаковых размеров. В данном учебном пособии использованы различные способы представления иллюстративного материала, касающегося строения кристаллических решеток глинистых минералов.

Правила Полинга. Формирование структур минералов происходит в соответствии с принципами минимизации общей электростатической энергии кристалла. Эта концепция известна как правила Полинга, которые формулируются следующим образом.

1. Многогранник, образованный анионами, формируется вокруг катиона. Расстояние анион-катион определяется суммой радиусов, а координационное число – отношением радиуса катиона к радиусу аниона

2. В устойчивой ионной структуре валентность каждого аниона равна сумме валентных связей этого аниона с соседними с ним катионами.

3. Присутствие общих ребер и, особенно общих граней в координационных структурах снижает их устойчивость. Этот эффект наиболее сильно проявляется в отношении катионов с большой валентностью и малыми координационными числами.

4. Катионы расположены настолько изолированно друг от друга, насколько возможно, и анионы расположенные между ними экранируют их заряды

5. Число сильно различных ионов в кристаллической структуре стремится к минимуму, поэтому число координационных многогранников в плотноупакованной структуре анионов также стремится к минимуму.

Таблица 2.1.

Радиусы ионов и координационные числа ионов, наиболее часто встречающихся в кристаллических решетках минералов (составлено по Dixon, Schultze, 2002)

Ион	Радиус иона, нм, координационные числа (в скобках)	Наиболее часто образующиеся координационные многогранники с данным ионом в центре
O^{2-}	0,140 (6)	
F^{-}	0,133 (6)	
Si^{4+}	0,026 (4)	Тетраэдр
Al^{3+}	0,054 (6)	Тетраэдр и октаэдр
Fe^{3+}	0,065 (6)	Тетраэдр и октаэдр
Mg^{2+}	0,072(6)	Октаэдр
Fe^{2+}	0,078(6)	Октаэдр
Mn^{2+}	0,083(6)	Октаэдр
Na^{+}	0,118 (8)	Куб и додекаэдр
K^{+}	0,151 (8)	Куб и додекаэдр
Rb^{+}	0,161	Куб и додекаэдр

Изоморфизм и полиморфизм. Термин «изоморфизм» в переводе на русский язык означает «равноформенность». Это явление было открыто немецким химиком Митчерлихом в 1819 г. К этому времени были уже открыты многие основные законы химии как фундаментальной науки, и была достаточно развита описательная кристаллография, с древних времен обслу-

живавшая ювелирную промышленность. До работ Митчерлиха существовало мнение о том, что вещества, имеющие разный химический состав, дают кристаллы разной формы. Митчерлих показал, что такие соли, как $\text{KН}_2\text{PО}_4$, $\text{KН}_2\text{AsO}_4$ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PО}_4$, несмотря на разный химический состав, кристаллизуются в одинаковых или очень близких формах и назвал это явление «изоморфизмом». Таким образом, **изоморфизм** – это способность веществ, имеющих разный химический состав, давать кристаллы одинаковой формы. В кристаллических решетках силикатов, в том числе и глинистых минералов, можно встретить проявления как **изовалентного**, так и **гетеровалентного** изоморфизма. Как показывает само название, при изовалентном изоморфизме в структуре замещают друг друга ионы с одинаковой валентностью – например, Mg^{2+} и Fe^{2+} . При гетеровалентном изоморфизме в кристаллических решетках замещают друг друга ионы с разной валентностью. Широко распространенными примерами гетеровалентного изоморфизма в глинистых минералах является замещение Si^{4+} на ион Al^{3+} и Al^{3+} на ион Mg^{2+} . Проявлению изоморфизма способствует близость таких характеристик, как ионный радиус, знак и величина заряда и др.

2.3. Основные элементы строения кристаллических решеток глинистых минералов. Определение понятия «глинистые минералы»

Кристаллические структуры глинистых минералов можно представить себе как закономерные сочетания двух типов координационных многогранников – тетраэдров и октаэдров.

Тетраэдр (рис. 2.2.) представляет собой четырехгранник, имеющий 4 вершины. В вершинах тетраэдров находятся ионы кислорода, в центре – ионы Si, которые в некоторых минералах изоморфно замещаются Al или другими ионами. Грани тетраэдра по своей форме близки к равносторонним треугольникам. Сочленяясь в пространстве через общие вершины, в которых

находится кислород, тетраэдры образуют двумерную гексагональную тетраэдрическую сетку. Она называется гексагональной, поскольку пустоты этой сетки имеют довольно правильную форму шестиугольников – гексагонов и представляет собой один из важнейших блоков кристаллической структуры глинистых минералов. Поверхность тетраэдрической сетки, на которую выходят основания тетраэдров, называется *силоксановой*. В водной среде при определенных значениях pH находящиеся на поверхности тетраэдрической сетки кислороды могут быть частично протонированы, в этом случае группа Si-OH на поверхности глинистых частиц называется *силанольной*.

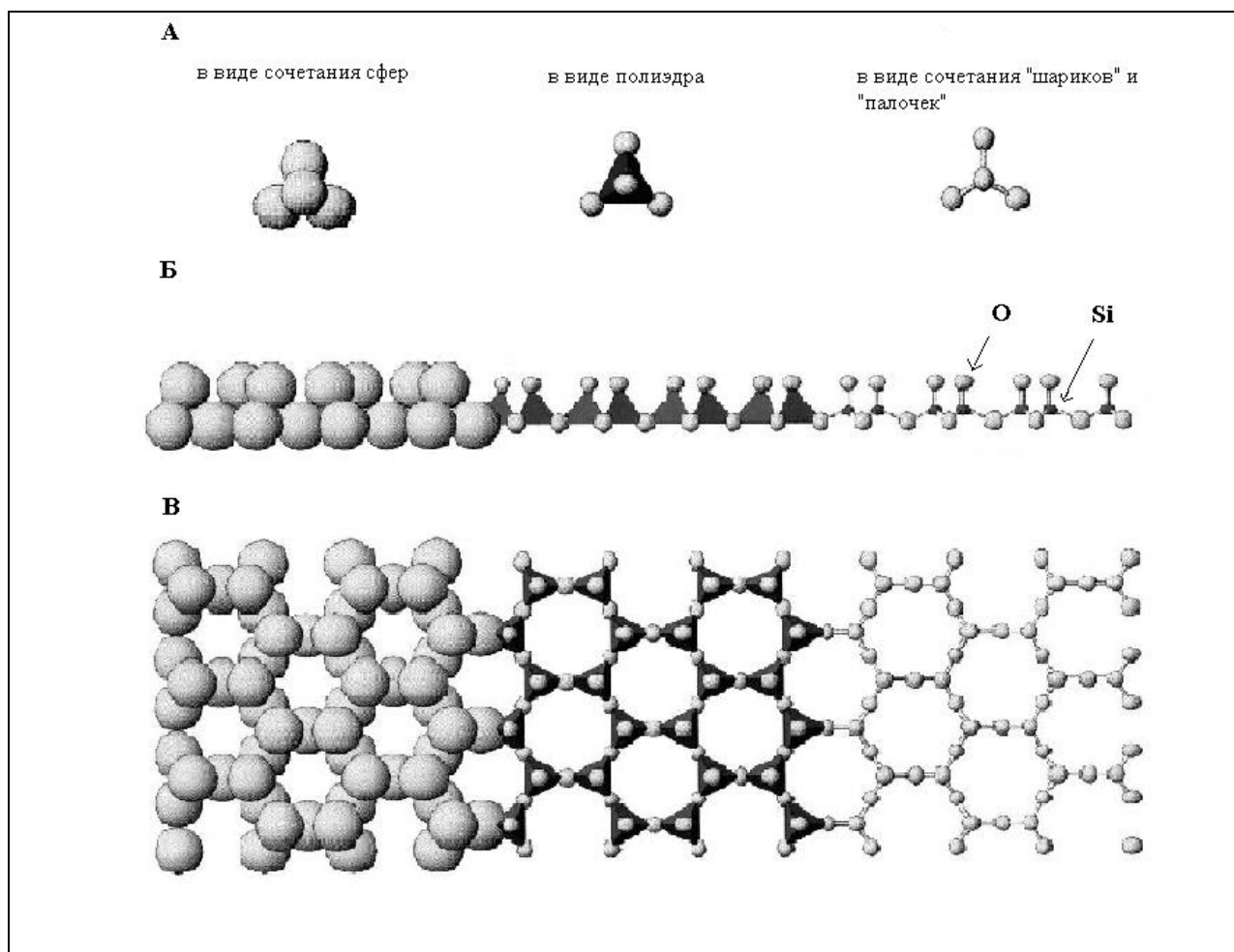
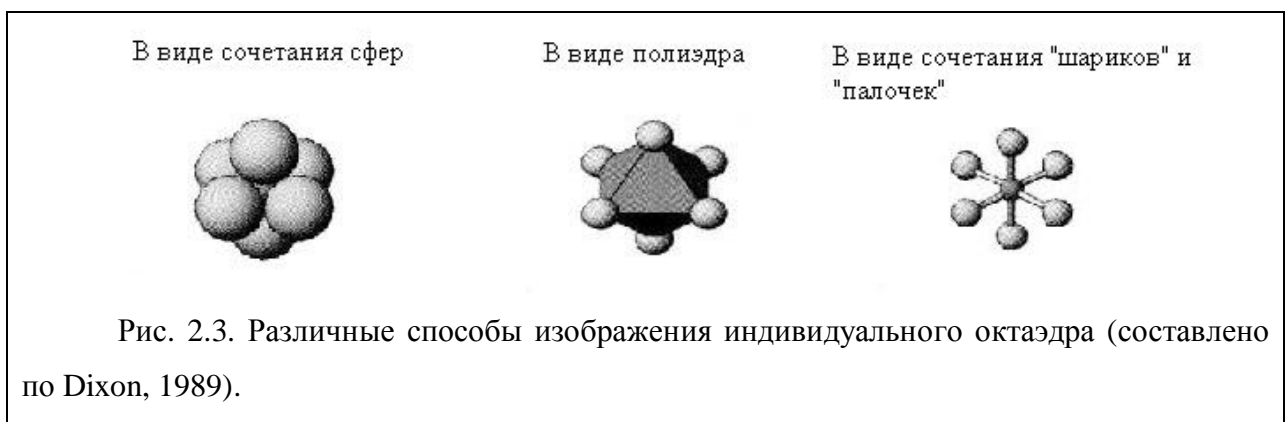


Рис. 2.2. Различные способы изображения индивидуального тетраэдра (А); сочленение тетраэдров в пространстве – тетраэдрическая сетка: вид сбоку (Б), вид сверху (В). Составлено по Dixon, 1989.

Вторым «кирпичиком», который входит в кристаллические решетки глинистых минералов, является *октаэдр* – восьмигранник, имеющий 6 вер-

шин. Грани октаэдров имеют форму равносторонних треугольников. В вершинах октаэдров находятся гидроксильные группы и (или) ионы кислорода, в центре – различные катионы (рис. 2.3.). Октаэдры, сочленяясь в пространстве через 2 общие вершины, т.е. через общие ребра, также дают двумерную структуру – гексагональную октаэдрическую сетку. Октаэдрические сетки являются вторым крупным блоком, входящим в структуру большинства глинистых минералов (рис. 2.4). Группы Al-OH октаэдров, выходящие на поверхность, называются **алюминольными**.



В зависимости от характера заполнения октаэдров, все слоистые силикаты делятся на **диоктаэдрические** и **триоктаэдрические** структуры. В диоктаэдрических структурах (рис. 2.4в) заполнены катионами только 2/3 всех октаэдрических пустот, причем в центре октаэдров находятся трехвалентные катионы, преимущественно Al. В триоктаэдрических слоистых силикатах все октаэдрические позиции заполнены катионами, причем в центре октаэдров находятся двухвалентные катионы – преимущественно Mg^{2+} в изоморфной смеси с Fe^{2+} (рис. 2.4г). Это широко распространенный пример изовалентного изоморфизма в кристаллических решетках глинистых минералов.

Кристаллические решетки глинистых минералов состоят из закономерного сочетания тетраэдрических и октаэдрических сеток, которое называется **пакетом**, пространства между пакетами называются **межпакетными промежутками**.

Кристаллические решетки многих глинистых минералов несут отрицательный заряд, возникающий за счет гетеровалентного изоморфизма в тетраэдрах и (или) октаэдрах. Заряд компенсируется катионами, находящимися в межпакетных позициях.

Наличие в кристаллической решетке двумерных тетраэдрической и октаэдрической сеток дает основание относить глинистые минералы к подклассу *слоистых* (иногда используется термин «листовых») *силикатов*, т.к. в общей минералогической классификации деление силикатов на подклассы осуществляется в соответствии с характером сочленения кремнекислородных тетраэдров в пространстве.

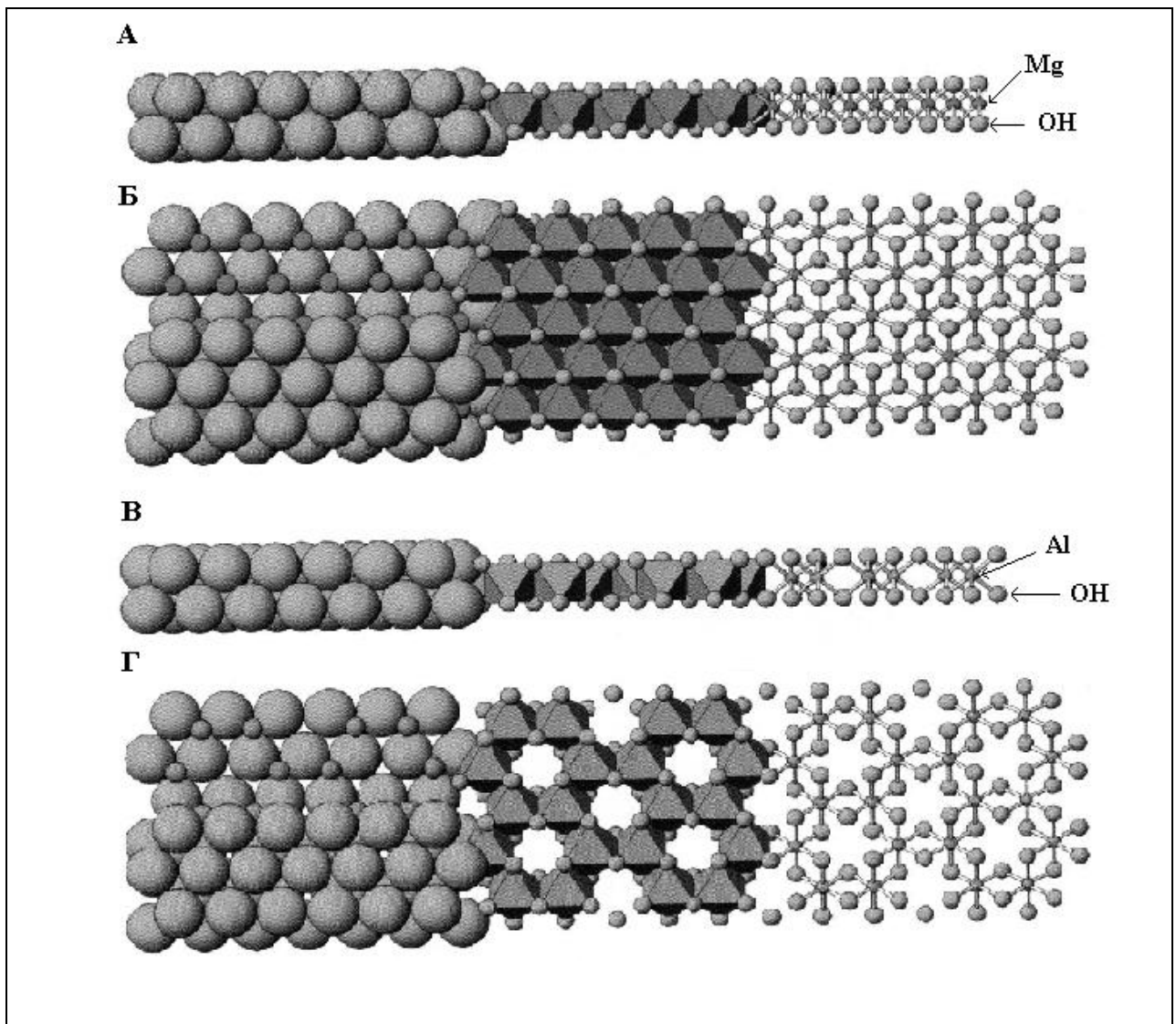


Рис. 2.4. Сочленение октаэдров – октаэдрическая сетка. Триоктаэдрическая сетка: вид сбоку (А), вид сверху (Б); диоктаэдрическая сетка: вид сбоку (В), вид сверху (Г). Составлено по Dixon, 1989.

На этой особенности структуры основано одно из широко используемых определений *глинистых минералов как тонкодисперсных слоистых силикатов* («Химическое загрязнение почв...», 1991). Такое определение глинистых минералов соответствует более узкому и строгому пониманию этого термина.

В литературе термин «глинистые минералы» («clay minerals») часто используется в более широком и менее строгом смысле - в этом случае под глинистыми минералами понимают не только тонкодисперсные слоистые силикаты, но и ряд других тонкодисперсных минералов, не относящихся к подклассу слоистых силикатов. Часть из них рентгеноаморфна.

2.4. Принципы классификации глинистых минералов

Общими принципами кристаллохимической классификации глинистых минералов, относящихся к подклассу слоистых силикатов, является учет следующих показателей: соотношения числа тетраэдрических и октаэдрических сеток в структурном пакете, характер заполнения октаэдров в октаэдрическом слое, величина и положение заряда в кристаллической решетке (табл. 2.2).

В следующем разделе будут рассмотрены строение кристаллических решеток, свойства, происхождение и роль в почвах отдельных групп глинистых минералов, перечисленных в таблице 2.2 (кроме сапонита и серпентина, которые не имеют широкого распространения в почвах), а также некоторых других тонкодисперсных слоистых глинистых минералов, которые не вошли в эту таблицу, но часто встречаются в составе тонкодисперсных фракций почв.

Будут рассматриваться также минералы, относящиеся к глинистым минералам в широком смысле слова – т.е. не только к тонкодисперсным минералам подкласса слоистых силикатов.

Таблица 2.2.

Общие принципы классификации слоистых силикатов.

Тип заполнения октаэдрического слоя	Соотношение тетраэдрических и октаэдрических сеток в пакете (тип пакета)				
	1:1 (двуслойный пакет)	2:1 (трехслойный пакет)			2:1:1 (четырёхслойный пакет)
Диоктаэдрический	Группа каолинита Группа галлуазита	Группа диоктаэдрического-монтмориллонита	Группа диоктаэдрического вермикулита	Группа диоктаэдрических слюд и иллитов	Группа диоктаэдрических хлоритов
Триоктаэдрический	Группа серпентина	Группа сапонита	Группа триоктаэдрического вермикулита	Группа триоктаэдрических слюд и иллитов	Группа триоктаэдрических хлоритов

2.5. Строение, свойства и происхождение основных групп глинистых минералов, их влияние на свойства почв

2.5.1. Минералы группы каолинита

Строение кристаллической решетки. Минералы группы каолинита относятся к двуслойным или двухэтажным слоистым силикатам и обозначаются числовым индексом 1:1. Это значит, что их кристаллическая решетка состоит из двухслойных пакетов, в которых на одну сетку октаэдров приходится одна сетка кремнекислородных тетраэдров (рис.2.5). Тетраэдрическая и октаэдрическая сетки сочленяются друг с другом через общие вершины, в которых находятся ионы кислорода, таким образом, что ионы Si не находятся непосредственно над или под ионами Al. Это позволяет избежать сил отталкивания между одноименно заряженными поливалентными катионами. Не-

полное соответствие размеров тетраэдрической и октаэдрической сеток приводит к некоторому искажению в расположении тетраэдров, в результате чего пустоты между тетраэдрами теряют свою идеальную гексагональную форму и становятся дитригональными.

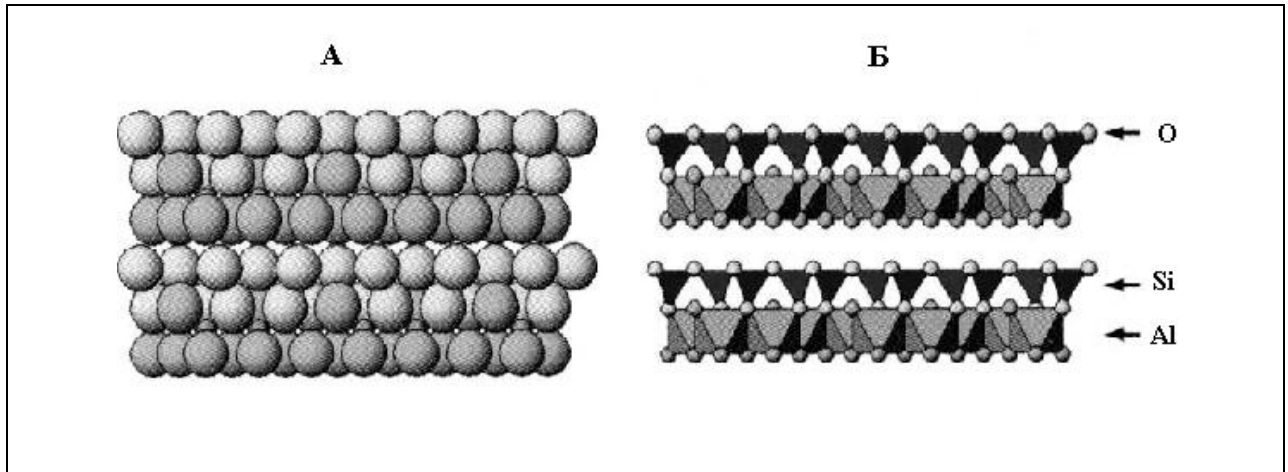


Рис.2.5. Строение кристаллической решетки каолинита. Изображение в виде сочетания сфер (А) и в виде сочетания полиэдров (Б). Составлено по Dixon, 1989.

В почвах и почвообразующих породах наиболее широко распространенными двухслойными силикатами группы каолинита являются собственно каолинит $Al_4(OH)_8[Si_4O_{10}]$ и галлуазит $Al_4(OH)_8[Si_4O_{10}] \cdot 4H_2O$.

Оба минерала являются диоктаэдрическими, две трети октаэдрических позиций в них заселены Al, а одна треть остается вакантной. В приведенных выше кристаллохимических формулах каолинита и галлуазита на первом месте стоит Al, расположенный в центре октаэдра, на втором месте – гидроксильные группы, формирующие вершины октаэдров, а выражение, заключенное в квадратные скобки, соответствует химическому составу тетраэдрической сетки.

В каолините и галлуазите 75% гидроксильных групп октаэдров находится на одной из базальных граней, а остальные 25% занимают позиции внутри кристаллической решетки. Гидроксильные группы принимают участие в формировании водородных связей между двухслойными пакетами. В собственно каолините водородные связи между гидроксильными группами октаэдрической сетки одного пакета и кислородами тетраэдрической сетки

соседнего пакета обеспечивают настолько прочное взаимодействие, что вхождение молекул воды, катионов или каких-либо других компонентов в межпакетные пространства становится невозможной. Поэтому каолинит не способен к межпакетной сорбции вещества.

Сорбционные свойства. Поскольку каолинит обычно не имеет гетеро-валентного изоморфизма и, соответственно, – постоянного заряда в кристаллической решетке и не способен к межпакетной сорбции вещества, он характеризуется относительно низкими величинами ЕКО, не превышающими первые десятки ммоль экв/кг и низкими значениями удельной поверхности, измеряемой десятками или первыми сотнями квадратных метров на 1 г минерала во фракциях < 1мкм, пониженными величинами набухаемости и вододерживающей способности.

Низкие по сравнению со многими другими глинистыми минералами значения ЕКО и других сорбционных характеристик каолинита объясняются еще тем обстоятельством, что в составе илистой фракции каолинит представлен преимущественно наиболее крупными частицами, соответствующими предколлоидной фракции.

В галлуазите водородные связи между соседними пакетами слабее, вся структура в целом менее совершенна, чем структура каолинита, поэтому этот минерал способен к межпакетной сорбции веществ и характеризуется значительно более высокими значениями ЕКО и удельной поверхности, чем каолинит. Боковые сколы частиц каолинита и галлуазита являются носителями зависимого от рН заряда; в условиях кислой реакции они имеют небольшой положительный заряд за счет присоединения протона к ионам кислорода и образования на поверхности гидроксильных групп. На боковых гранях каолинитовых частиц может происходить поглощение сульфат- и фосфат-ионов по типу лигандного обмена.

Происхождение. В составе почв и почвообразующих пород каолинит может иметь как гипергенное, так и негипергенное происхождение. В условиях влажного и жаркого экваториального климата в сочетании с большой

продолжительностью процесса выветривания каолинит и галлуазит в больших количествах образуются как продукты выветривания широко распространенных минералов – полевых шпатов, слюд, хлоритов и других алюмосиликатов.

Считается, что формирование двухслойных минералов из полевых шпатов или из вулканического материала может происходить через стадию аморфных продуктов по схеме: полевой шпат → аморфные продукты → галлуазит → неупорядоченный каолинит → упорядоченный каолинит. Во многих эффузивных и интрузивных изверженных и метаморфических породах кислого и среднего состава большие количества каолинита и галлуазита появляются в результате низко- и среднетемпературных гидротермальных и других постмагматических процессов. В процессе гидротермального преобразования пород и каолинит, и галлуазит формируются в условиях кислой среды, причем образование галлуазита осуществляется при более низких, а формирование каолинита – при более высоких температурах.

В пределах бореального пояса в составе многих рыхлых почвообразующих пород различного генезиса каолинит составляет значительную долю тонких фракций в результате многократных циклов переноса и переотложения материала древних кор выветривания и продуктов выветривания гидротермально преобразованных изверженных пород.

Влияние на почвенные свойства. Высокое содержание минералов группы каолинита в составе тонкодисперсных фракций в целом не оказывает благоприятного влияния на плодородие почв, поскольку кристаллическая решетка каолинита не содержит наиболее важных для растений элементов питания. При внесении элементов питания с минеральными удобрениями в катионной форме и неполном их использовании растениями каолинит из-за низких величин ЕКО поглощает лишь небольшую долю вносимых соединений, и поэтому они могут подвергаться выносу в дренажные воды, загрязняя окружающую среду.

2.5.2. Минералы группы слюд и иллитов

Строение кристаллической решетки. Все минералы группы слюд и иллитов относятся к трехслойным силикатам, которые обозначаются цифровым индексом 2:1. Это значит, что в их кристаллической решетке на одну сетку октаэдров приходится 2 тетраэдрические сетки, обращенные своими вершинами навстречу друг другу (рис.2.6). Сочленение тетраэдрической и октаэдрической сеток в трехслойном пакете, так же, как и в каолините, осуществляется через общие кислороды, находящиеся в вершинах тетраэдров и октаэдров.

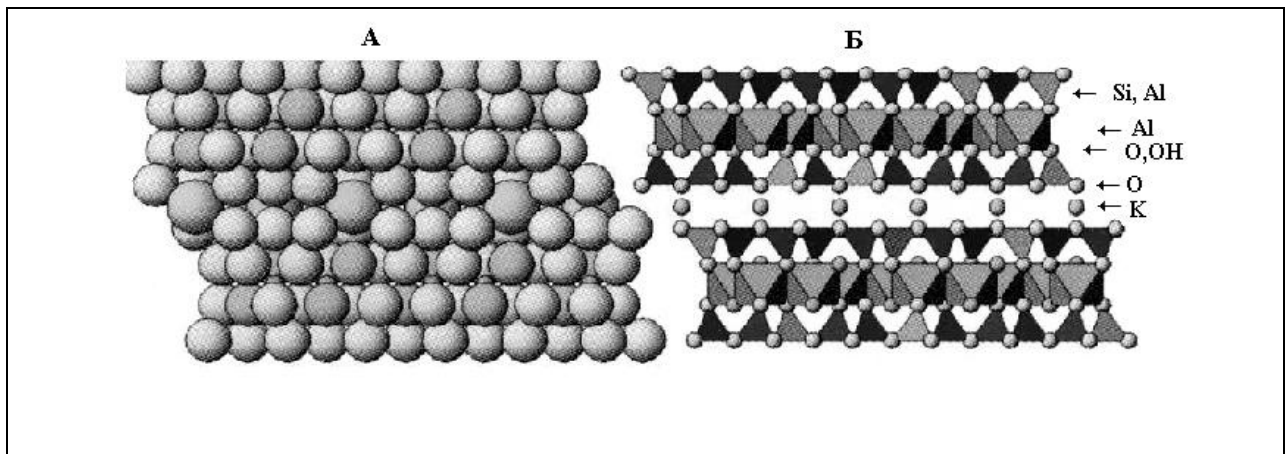


Рис.2.6. Строение кристаллической решетки диоктаэдрической слюды. Изображение в виде сочетания сфер (А) и в виде сочетания полиэдров (Б). Составлено по Dixon, 1989.

Важнейшей характеристикой кристаллической решетки является наличие гетеровалентного изоморфизма, который проявляется в замещении ионов Si тетраэдрической сетки на ионы Al, что приводит к возникновению высокого отрицательного заряда. В большинстве собственно слюдистых минералов каждый четвертый ион Si в тетраэдрах замещен Al, и величина заряда достигает одной единицы на элементарную ячейку. Поэтому слюды относятся к самым высокозарядным трехслойным силикатам.

Среди слюд широко распространены как диоктаэдрические, так и триоктаэдрические структуры. Диоктаэдрические слюды с Al в октаэдрических пустотах называются *мусковитами* и имеют формулу $KAl_2(OH)_2[AlSi_3O_{10}]$.

Триоктаэдрические слюды представлены чаще всего членами изоморфного ряда, обобщенная формула которых может быть записана как: $K(Mg, Fe^{2+})_3(OH)_2[AlSi_3O_{10}]$. Самый железистый компонент этого ряда называется *биотитом*, самый магнезиальный – *флогопитом*.

В слюдах заряд, возникший за счет гетеровалентного изоморфизма в тетраэдрической сетке, компенсируется катионом, который располагается в межпакетных позициях. Чаще всего таким катионом является калий, хотя встречаются слюды с Na, Li и другими катионами в межпакетных позициях.

В приведенных выше кристаллохимических формулах слюд на первом месте стоит межпакетный K, на втором месте – октаэдрические катионы, представленные Al в диоктаэдрических структурах и Mg в изоморфной смеси с Fe^{2+} в триоктаэдрических слюдах. Далее следуют гидроксильные группы, находящиеся в тех вершинах октаэдров, через которые не осуществляется сочленение с тетраэдрической сеткой. В квадратных скобках заключено выражение, соответствующее составу тетраэдрической сетки и отражающее изоморфное замещение каждого четвертого Si на Al в тетраэдрах.

В близких к слюдам минералах группы *иллитов* заряд несколько ниже за счет меньшей степени изоморфного замещения - он измеряется величинами порядка 0,7-0,9 единиц на элементарную ячейку. Синонимом термина «иллиты» являются термины «серицит» и «гидрослюды», хотя последний отдельными авторами используется для обозначения определенной группы смешанослойных минералов. В иллитах, в отличие от собственно слюд, некоторое количество K в межпакетных промежутках обычно замещено какими-либо гидратированными катионами.

Сорбционные свойства. Благодаря высокому заряду, локализованному в тетраэдрической сетке, т.е. в непосредственной близости от межпакетного катиона, между отрицательно заряженным трехслойным пакетом и межпакетным калием в слюдах и иллитах имеет место прочное электростатическое взаимодействие, которое препятствует расширению решетки и вхождению

каких-либо соединений в межпакетные промежутки. Поэтому собственно слюды неспособны к межпакетной сорбции вещества, а у иллитов эта способность весьма ограничена.

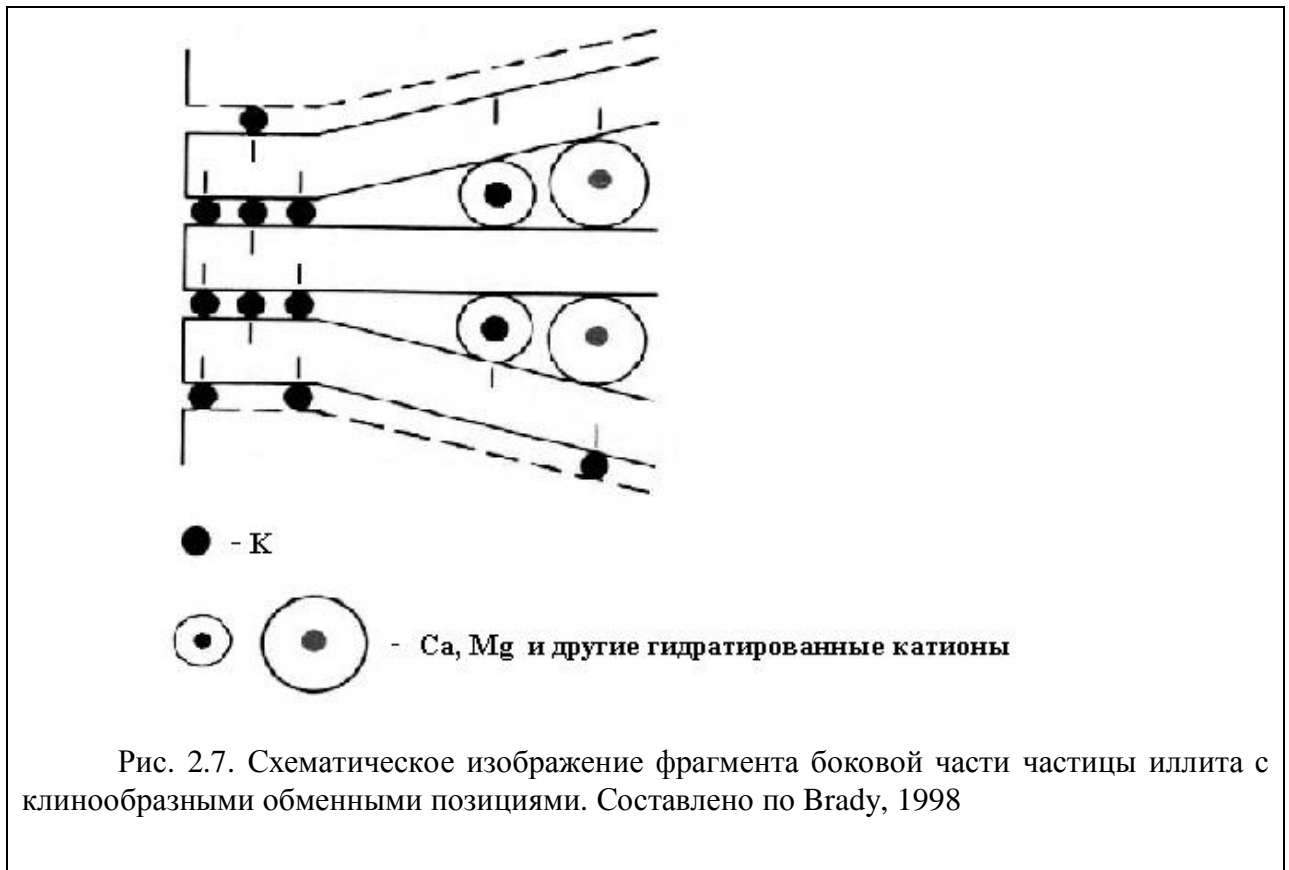
В связи с отмеченными особенностями структуры и относительно низкой степенью дисперсности слюды характеризуются низкими значениями ЕКО (первые десятки ммоль экв/кг почвы) и удельной поверхности, пониженными величинами водоудерживающей способности и набухаемости.

У иллитов значения всех этих характеристик несколько выше, чем у слюд, и они могут варьировать в достаточно широких пределах в зависимости от величины заряда и степени замещения межпакетного калия гидратированными катионами.

Специфической особенностью иллитов является высокая селективность обменных позиций на боковых сколах кристаллитов к поглощению K^+ , NH_4^+ , Rb^+ и Cs^+ , т.е. крупных слабо гидратированных катионов. Эти позиции называются обычно «клинообразными», поскольку по форме напоминают «клинья», образованные при расщеплении слоев иллита по плоскости спайности (рис.2.7). Прочному закреплению K^+ , NH_4^+ , Rb^+ и Cs^+ в межпакетных позициях способствует близость ионных радиусов диаметру гексагональных пустот тетраэдрических сеток, в которых они располагаются.

Преобладающая часть обменных позиций иллитов обусловлена изоморфными замещениями в тетраэдрах и, следовательно, не зависит от рН. Вместе с тем, на боковых сколах иллитовых кристаллитов находятся гидроксильные группы, которые могут быть одним из источников зависящего от рН заряда и зависящей от рН кислотности.

Происхождение. Собственно слюдистые минералы, т.е. мусковит и слюды биотит-флогопитового изоморфного ряда, имеют негипергенное происхождение и являются обязательным компонентом многих изверженных и метаморфических пород.



Иллитовые минералы в составе тонкодисперсных фракций почв и почвообразующих пород имеют различный генезис. Часть иллитов может быть также негипергенного происхождения и образовываться по другим минералам в результате гидротермальных и других постмагматических процессов. Часть иллитов, несомненно, образуется в процессе гипергенеза, в частности – в процессе почвообразования, как продукт трансформационных изменений слюдистых минералов. Широко распространено также образование иллитоподобных структур в почвах за счет необменной фиксации иона K^+ кристаллическими решетками вермикулита и монтмориллонита.

Влияние на почвенные свойства. Роль слюдистых и иллитовых минералов в почвах трудно переоценить, они оказывают очень большое влияние на почвенное плодородие и на процессы взаимодействия почв с некоторыми загрязняющими веществами.

Слюды и иллиты содержат в кристаллических решетках калий – один важнейших элементов питания растений и являются основным естественным

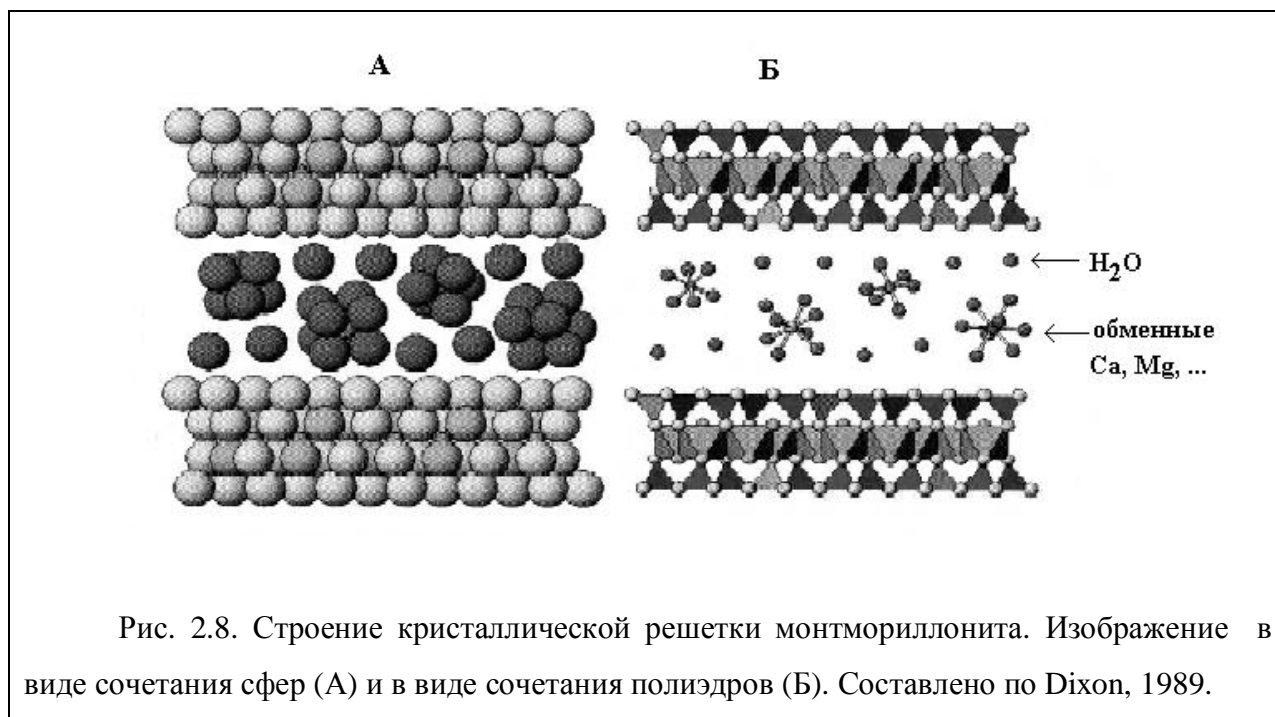
источником доступных для растений соединений этого элемента. Содержание K_2O составляет 9-11% в мусковитах и биотитах и 6-9% в иллитах.

Выветривание и освобождение калия из кристаллических решеток триоктаэдрических слюд и иллитов происходит значительно быстрее, чем из диоктаэдрических структур, что связано, прежде всего, с разной ориентацией ОН-групп, находящихся в вершинах октаэдров внутри трехслойного пакета.

В триоктаэдрических слюдах дипольные гидроксильные группы ориентированы перпендикулярно плоскости слоя таким образом, что ион водорода этого диполя оказывается в непосредственной близости от положительно заряженного межпакетного калия. Между одноименно заряженными ионами возникают силы электростатического отталкивания, которые способствуют более быстрому разрушению кристаллической решетки. В диоктаэдрических слюдах и иллитах диполи гидроксильных групп ориентированы под острым углом по отношению к плоскости слоя в направлении вакантного (не занятого алюминием) октаэдра. В результате расстояние между протоном гидроксильной группы и межпакетным К оказывается больше, чем в триоктаэдрических структурах, и дополнительно могут развиваться силы электростатического взаимодействия между К и кислородами тетраэдрической сетки, что способствует закреплению К в межпакетных позициях.

2.5.3. Минералы группы монтмориллонита

Строение кристаллической решетки. Минералы группы монтмориллонита, также как и слюды, относятся к трехслойным силикатам, которые обозначаются цифровым индексом 2:1. В их кристаллической решетке присутствуют 2 тетраэдрические сетки, обращенные вершинами навстречу друг другу, между которыми находится октаэдрический слой. Сочленение тетраэдрической и октаэдрической сеток осуществляется через общие вершины тетраэдров и октаэдров, в которых находится кислород (рис.2.8).



В мировой литературе для обозначения всех минералов группы монтмориллонита в качестве синонима часто используется термин «*сметиты*». Это название произошло от греческого слова «сметкос», что значит «мыло», т.к. водные суспензии монтмориллонита бываю мылкими на ощупь.

Обобщенная кристаллохимическая формула диоктаэдрического монтмориллонита выглядит следующим образом: $(Ca, Mg, \dots)(Al, Fe^{3+}, Mg)_2(OH)_2[(Si, Al)_4O_{10}] nH_2O$. В кристаллохимической формуле монтмориллонита на первом месте стоят катионы, которые находятся в межпакетных пространствах и нейтрализуют отрицательный заряд трехслойного пакета, возникающий благодаря гетеровалентному изоморфизму в тетраэдрических и (или) октаэдрических позициях. Состав межпакетных катионов может изменяться в зависимости от состава окружающего раствора. На втором месте в формуле стоят катионы, расположенные в октаэдрах, на третьем месте – гидроксильные группы, расположенные в вершинах октаэдрической сетки, через которые не происходит соединения с тетраэдрическим слоем. В квадратных скобках заключено выражение, соответствующее составу тетраэдрической сетки. На последнем месте в формуле стоит выражение $n H_2O$, кото-

рое обозначает неопределенное количество молекул воды, находящейся в межпакетных промежутках в виде гидратных оболочек межпакетных катионов.

Заряд в минералах монтмориллонитовой группы может находиться как в тетраэдрических, так и в октаэдрических позициях и возникать за счет гетеровалентного изоморфизма соответственно Si на Al или Al на Mg. Монтмориллонитовые минералы с зарядом в тетраэдрической сетке относят к **бейделлитам**, с зарядом в сетке октаэдров – к собственно монтмориллонитам. Независимо от того, в каких кристаллографических позициях локализован заряд, все минералы монтмориллонитовой группы объединяет одно характерное и важное свойство – низкая величина заряда за счет невысокой степени изоморфного замещения ионов в тетраэдрических или октаэдрических позициях. Величина заряда варьирует в пределах 0,2-0,6 единиц на элементарную ячейку.

Низкий заряд приводит к слабому электростатическому взаимодействию между отрицательно заряженными трехслойными пакетами и межпакетными катионами. Особенно слабое электростатическое взаимодействие свойственно собственно монтмориллонитам с зарядом в октаэдрической сетке, расположенной дальше от межпакетных катионов, чем сетка тетраэдров.

В результате слабой электростатической связи между пакетами через межпакетные катионы кристаллическая решетка большинства минералов монтмориллонитовой группы представляет собой простое неупорядоченное наложение друг на друга трехслойных пакетов, между которыми находятся гидратированные катионы.

В циклах увлажнения-высыхания, а также при насыщении различными катионами и при взаимодействии с некоторыми органическими соединениями, параметр кристаллической решетки монтмориллонитов по оси *c* может увеличиваться или уменьшаться. Поэтому минералы монтмориллонитовой

группы относят к минералам с лабильной решеткой или просто к *лабильным* глинистым минералам.

В составе илистых фракций почв и почвообразующих пород минералы монтмориллонитовой группы представлены наиболее тонкодисперсным материалом, состоящим в основном из частиц коллоидных размеров.

Сорбционные свойства. Благодаря низкой величине заряда и слабому электростатическому взаимодействию между трехслойными пакетами и межпакетными катионами минералы монтмориллонитовой группы способны к межпакетной сорбции различных веществ – катионов, молекул воды, многих органических соединений. Другими словами, в минералах этой группы реакции обмена, поглощения и десорбции веществ могут происходить не только на внешних, но и на внутренних поверхностях кристаллитов.

За счет наличия внутренней поверхности и высокой степени дисперсности монтмориллонитовые минералы характеризуются огромной удельной поверхностью, измеряемой величинами 600-800 м²/г, и высокой емкостью катионного обмена, варьирующей в пределах 800-1500 ммоль экв/кг.

Значительная часть ЕКО монтмориллонитов обусловлена изоморфными замещениями в решетке и поэтому не зависит от рН, но на боковых гранях монтмориллонитовых частиц присутствуют гидроксильные группы, которые могут быть источником зависящих от рН ЕКО и кислотности.

Происхождение. В составе тонкодисперсных фракций почв и почвообразующих пород минералы монтмориллонитовой группы могут иметь различное происхождение. Часть этих минералов, несомненно, имеет постмагматическое происхождение, связанное с метаморфическим и гидротермальным преобразованием осадочных и изверженных пород, особенно основного состава.

Минералы группы монтмориллонита могут образовываться также в процессе почвообразования. за счет трансформационных изменений триоктаэдрических слюды в условиях кислой реакции и высокого содержания

фульвокислотного гумуса. Собственно монтмориллониты по мнению ряда авторов могут образовываться в почвах синтетическим путем, т.е. осаждаться из почвенного раствора, обогащенного Si и Mg, в условиях нейтральной или слабощелочной среды и затрудненного дренажа.

Влияние на почвенные свойства. Присутствие минералов монтмориллонитовой группы в составе илистых фракций почв оказывает весьма существенное влияние на почвенные свойства. При прочих равных условиях почвы с высоким содержанием монтмориллонита характеризуются высокими значениями ЕКО, удельной поверхности, набухаемости, водоудерживающей способности. Набухаемость монтмориллонита при увлажнении резко возрастает и становится практически неограниченной, если в составе обменных катионов преобладает Na, а в почвенном растворе мало легкорастворимых солей, способствующих коагуляции коллоидных частиц монтмориллонита.

Поэтому почвы с преобладанием монтмориллонита в составе тонкодисперсных фракций в присутствии Na в ППК и при низком содержании агрегирующих компонентов обладают очень неблагоприятными водно-физическими свойствами. Такие почвы, как правило, слабо оструктурены, и их поверхность покрыта трещинами в сухое время года; во влажные периоды почвенный материал «сплывается» в сплошную вязкую бесструктурную массу. Высокое содержание монтмориллонита при тяжелом гранулометрическом составе является одним из факторов, способствующих развитию в почвах слитогенеза.

Высокозарядные монтмориллониты, заряд которых составляет 0,4-0,6 единиц на элементарную ячейку, способны к необменному поглощению (фиксации) ионов K^+ и NH_4^+ , что также влияет на условия калийного и аммонийного питания растений.

Специального рассмотрения заслуживает проблема взаимодействия минералов монтмориллонитовой группы с органическими веществами почв специфической природы. Несмотря на значительное количество публикаций по этому вопросу, проблема взаимодействия гуминовых и фульвокислот с

глинистыми минералами в почвах далека от окончательного решения. Вместе с тем, хорошо известно, что такие взаимодействия активно протекают в почвах и являются одним из основных механизмов образования агрегатов.

Трудность решения этой проблемы связана, прежде всего, с большой сложностью и недостаточной изученностью строения молекул гуминовых и фульвокислот. Изложенные ниже представления (Dixon, Schultze, 2002), носят во многом общий или гипотетический характер.

На взаимодействие глинистых минералов с гумусовыми кислотами существенно влияет характер поверхности минерала, величина pH и содержание в почве воды. Наиболее распространенными типами связей при таком взаимодействии являются мостиковые связи через молекулы воды или катионы и водородные связи, развивающиеся между Н и О карбоксильных групп и фенольных гидроксильных групп гумусовых кислот с одной стороны и О и Н, находящимися на базальных гранях и на боковых сколах глинистых кристаллитов, с другой стороны; не исключено также участие Ван дер Ваальсовских связей.

По мнению Шнитцера в условиях кислой реакции возможно проникновение целых недиссоциированных молекул фульвокислот в межпакетные промежутки минералов монтмориллонитовой группы. При этом молекулы фульвокислот вытесняют молекулы воды из гидратных оболочек межпакетных катионов.

Минералы группы монтмориллонита успешно используют для очистки сточных вод от различных вредных компонентов.

2.5.4. Минералы группы вермикулита

Строение кристаллической решетки. Вермикулиты, также как слюды, иллиты и минералы монтмориллонитовой группы относятся к трехслойным силикатам и обозначаются цифровым индексом 2:1. Их кристаллическая решетка состоит из двух тетраэдрических сеток, обращенных вершинами навстречу друг другу, между которыми находится октаэдрический слой. Со-

членение тетраэдрической и октаэдрической сеток осуществляется через общие вершины, в которых находится кислород (рис. 2.9).

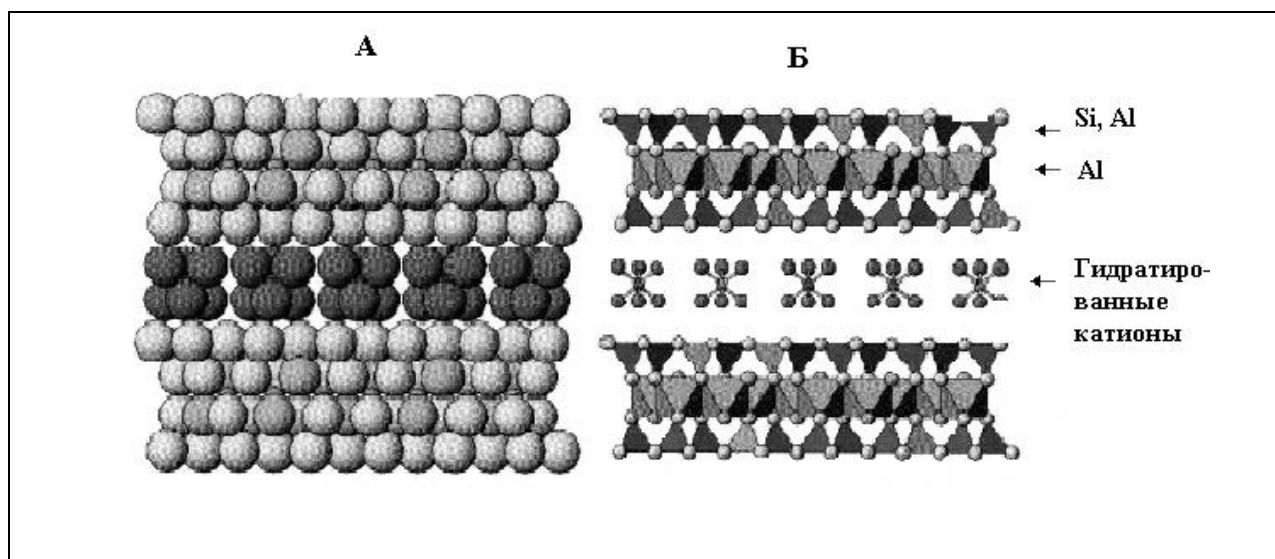


Рис.2.9. Строение кристаллической решетки вермикулита. Изображение в виде сочетания сфер (А) и в виде сочетания полиэдров (Б). Составлено по Dixon, 1989.

Обобщенная кристаллохимическая формула триоктаэдрического вермикулита может быть записана следующим образом: $(Ca, Mg, \dots)(Mg, Fe)_3(OH)_2[(Si, Al)_4O_{10}]4H_2O$. В этой формуле на первом месте стоят межпакетные катионы, которые компенсируют отрицательный заряд, возникающий в трехслойном пакете за счет гетеровалентного изоморфизма. Заряд локализован в тетраэдрической сетке и образуется за счет изоморфного замещения Si на Al, при этом замещается $> 14\%$, но $< 25\%$ тетраэдрических ионов Si. Поэтому величина заряда меньше, чем в слюдах и иллитах, но больше, чем в монтмориллоните, и составляет 0,6-0,9 единицы на элементарную ячейку.

На втором месте в кристаллохимической формуле стоят октаэдрические катионы. В составе илистых фракций почв и почвообразующих пород могут присутствовать не только триоктаэдрические, но диоктаэдрические вермикулиты, тогда в формуле вместо выражения $(Mg, Fe)_3$ на втором месте будет написано $(Al)_2$. На третьем месте стоят гидроксильные группы, занимающие вершины октаэдров. Выражение, заключенное в квадратные скобки, соответствует составу тетраэдрической сетки и отражает изоморфное заме-

щение Si на Al. На последнем месте в формуле находятся 4 молекулы воды, составляющие гидратные оболочки межпакетных катионов.

При нагревании эта молекулярная вода испаряется, и при этом уменьшается параметр кристаллической решетки вермикулита по оси *c*. Поэтому вермикулиты, также как и минералы монтмориллонитовой группы, относят к *лабильным* глинистым минералам. Вместе с тем, в отличие от минералов монтмориллонитовой группы вермикулиты не обладают способностью к неограниченному набуханию, и количество воды в межпакетных промежутках ограничено четырьмя молекулами на элементарную ячейку.

Сорбционные свойства. Силы электростатического взаимодействия между отрицательно заряженным трехслойным пакетом и межпакетными катионами в вермикулитах, слабее, чем в слюдах и иллитах, что связано с более низкой величине заряда. Поэтому вермикулиты, также как и минералы группы монтмориллонита, способны к межпакетной сорбции материала, имеют как внешнюю, так и внутреннюю поверхности и характеризуются высокими значениями ЕКО и удельной поверхности.

Величина ЕКО вермикулитов даже больше, чем у минералов монтмориллонитовой группы и составляет 1300-2000 ммоль экв/кг, несмотря на то, что вермикулиты в составе тонкодисперсных фракций почв обычно представлены более крупными частицами. Эти различия в первую очередь объясняются тем, что вермикулиты имеют несколько более высокий заряд, чем минералы группы монтмориллонита. Величина удельной поверхности вермикулитов может достигать 800 м²/г. Специфическими сорбционными свойствами вермикулита являются высокая селективность и способность к необменному поглощению (фиксации) в межпакетных позициях крупных слабо гидратированных катионов – K⁺, NH₄⁺, Rb⁺, Cs⁺, которые активно вытесняют из межпакетных позиций Ca²⁺, Mg²⁺ и другие катионы с более высокой энергией гидратации, что приводит к сжатию кристаллической решетки. Преобладающая часть ЕКО вермикулитов обусловлена изоморфными замещениями

в решетке и не зависит от рН. На боковых сколах глинистых кристаллитов находятся гидроксильные группы, которые могут быть источником зависящих от рН ЕКО и кислотности.

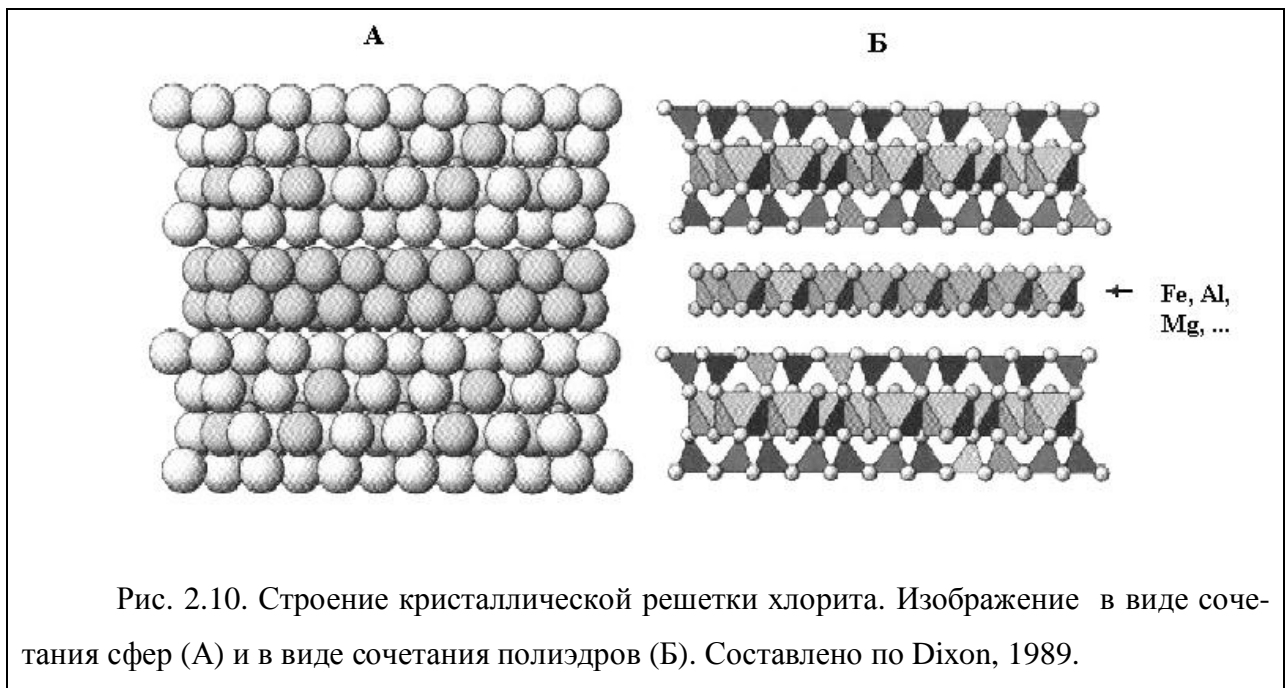
Происхождение. Вермикулиты чаще всего образуются в результате трансформационных изменений слюд, иллитов или хлоритов в процессе выветривания.

Влияние на почвенные свойства. Благодаря способности к селективному поглощению и фиксации ионов K^+ и NH_4^+ минералы группы вермикулита оказывают большое влияние на режим калийного и аммонийного питания растений. Присутствие вермикулита в составе илистых фракций приводит к тому, что значительная часть вносимых в почву с удобрениями K^+ и NH_4^+ оказывается прочно связанной в кристаллических решетках вермикулита.

Благодаря способности фиксировать Cs и высокой ЕКО вермикулиты широко используются в целях очистки воды и других природных сред от загрязнения ^{137}Cs и многими тяжелыми металлами. По сравнению с монтмориллонитом вермикулит удерживает эти загрязняющие компоненты более прочно из-за более высоких значений отрицательного заряда трехслойного пакета.

2.5.5. Минералы группы хлоритов

Строение кристаллической решетки. Хлориты относятся к четырехслойным слоистым силикатам и обозначаются индексом 2:1:1. В их кристаллической решетке трехслойные пакеты 2:1 чередуются с еще одним добавочным октаэдрическим слоем (рис. 2.10). Поэтому хлориты иногда обозначают цифровым индексом 2:2, но обозначение 2:1:1 более правильно, т.к. состав основного октаэдрического слоя (в трехслойном пакете) всегда отличается от состава добавочного октаэдрического слоя.



Главное отличие заключается в том, что в вершинах октаэдрического слоя, заключенного между двумя тетраэдрическими сетками в трехслойном пакете, находятся кислород (в тех вершинах, через которые октаэдрическая сетка сочленяется с тетраэдрическими слоями) и гидроксильные группы, а в добавочном октаэдрическом слое все вершины октаэдров заняты гидроксильными группами.

Отрицательный заряд в трехслойном пакете возникает за счет изоморфного замещения Si на Al или Fe^{3+} в тетраэдрах. Он компенсируется положительно заряженным добавочным октаэдрическим слоем, в котором часто имеет место изоморфное замещение двухвалентных катионов (Fe^{2+} , Mg^{2+}) трехвалентными (Al^{3+} , Fe^{3+}).

Обобщенная формула триоктаэдрического хлорита может быть записана следующим образом: $(\text{Me}^{2+}, \text{Me}^{3+})_3 (\text{OH})_2 [(\text{Si}, \text{Al})_4 \text{O}_{10}] (\text{Me}^{2+}, \text{Me}^{3+}) (\text{OH})_6$. В этой формуле на первом месте стоят октаэдрические катионы основного октаэдрического слоя, находящегося в трехслойном пакете. Далее следуют гидроксильные группы, находящиеся в вершинах октаэдров основного октаэдрического слоя. Выражение, заключенное в квадратные скобки, соответствует составу тетраэдрической сетки. Два последних члена в формуле относятся

к катионам и гидроксильным группам, расположенным соответственно в центрах и вершинах октаэдров добавочного октаэдрического слоя.

Сорбционные свойства. Благодаря присутствию добавочного октаэдрического слоя между трехслойными пакетами невыветрелые минералы группы хлоритов неспособны к межпакетной сорбции вещества и не имеют химически активной внутренней поверхности. Поскольку кристаллическая решетка хлоритов не изменяет своих параметров по оси *c* при увлажнении-высыхании и при насыщении разными катионами, хлориты относят к глинистым минералам с *жесткой (нелабильной)* структурой. В почвах и почвообразующих породах хлориты присутствуют преимущественно в составе пылеватых фракций, а в илистой фракции они представлены наиболее крупными частицами. Относительно низкая степень дисперсности и жесткость кристаллической решетки и отсутствие способности к межпакетному поглощению материала приводят к тому, что хлориты характеризуются низкими величинами ЕКО, измеряемой первыми десятками ммоль экв на кг, и низкой удельной поверхностью, измеряемой десятками м²/г.

Происхождение. Основная часть триоктаэдрических хлоритов в составе почв и почвообразующих пород имеет негипергенное происхождение и появилась в результате метаморфических, гидротермальных и других постмагматических процессов. Что касается диоктаэдрических хлоритов, то они, по всей вероятности, могут образовываться в процессе выветривания и почвообразования.

Влияние на почвенные свойства. Невыветрелые хлориты вследствие малой ЕКО и относительно низкой степени дисперсности не оказывают существенного влияния на сорбционные свойства почв, тем более что в составе тонкодисперсных фракций они редко бывают преобладающим компонентом.

Вместе с тем, в процессе почвообразования хлориты довольно легко поддаются разрушению и трансформационным изменениям и при разрушении могут быть источником Mg и некоторых микроэлементов, необходимых

для питания растений. Хлориты с частично растворившимся добавочным октаэдрическим слоем, обладающие большей химической активностью, могут быть использованы для поглощения радионуклидов в катионной и анионной формах.

2.5.6. Минералы группы почвенных хлоритов

Минералы этой группы не имеют общепринятой номенклатуры. В работах разных авторов они известны под названиями: Al-хлоритов, хлоритизированных вермикулитов, алюминиевых почвенных хлоритов и под другими терминами.

Почвенные хлориты имеют структуру, переходную от 2:1:1 к 2:1, т.е. от четырех- к трехслойной. Это значит, что в их кристаллических решетках трехслойные пакеты чередуются с отдельными фрагментами ("островами") добавочного октаэдрического слоя. В центрах октаэдров добавочного октаэдрического слоя находятся алюминий или железо. Трехслойные 2:1 пакеты, входящие в структуру почвенных хлоритов, могут быть близки по составу и строению пакетам минералов группы монтмориллонита, вермикулита или иллита. Минералы группы почвенных хлоритов, по сравнению с лабильными силикатами, характеризуются меньшей емкостью катионного обмена и меньшей внутренней удельной поверхностью, так как часть обменных позиций в межпакетных промежутках блокированы фрагментами добавочного октаэдрического слоя. Конкретные величины емкости катионного обмена и удельной поверхности могут широко варьировать в зависимости от степени заполнения межпакетного пространства фрагментами октаэдрического слоя.

Происхождение. Минералы группы почвенных хлоритов в составе илистых фракций почв чаще всего являются прямым продуктом почвообразования. Наиболее широко распространенная концепция образования этих минералов связывает процесс формирования почвенных хлоритов с проникновением гидроксокомплексов $Al(OH)^{2+}$ и $Al(OH)_2^+$ в межпакетные промежутки вермикулита и монтмориллонита с их последующей полимеризацией.

Влияние на почвенные свойства. Наличие почвенных хлоритов в составе тонкодисперсных фракций почв является одним из факторов "зависящей от рН емкости катионного обмена". В условиях щелочной реакции фрагменты добавочного октаэдрического слоя частично растворяются, и в результате освобождаются дополнительные обменные позиции, что приводит к возрастанию емкости катионного обмена. По той же причине почвенные хлориты могут быть одним из источников гидролитической кислотности почв. Обработка почвы раствором CH_3COONa , имеющим щелочную реакцию, вызывает частичное растворение фрагментов добавочного октаэдрического слоя. Перешедший в раствор алюминий титруется наряду с другими источниками кислотности.

Вместе с тем минералы, имеющие близкую к почвенным хлоритам структуру, переходную от 2:1 к 2:1:1, иногда возникают и в результате негипергенных процессов.

2.5.7. Группа смешанослойных минералов

Смешанослойные минералы представляют собой обширную группу минералов, в структурах которых чередуются пакеты, принадлежащие индивидуальным минералам. Для обозначения смешанослойных структур часто используют буквенные символы, в которых буквы русского или латинского алфавита соответствуют определенным индивидуальным минералам.

Все смешанослойные структуры делятся на две большие подгруппы: упорядоченные и неупорядоченные. В упорядоченных структурах пакеты индивидуальных минералов чередуются по определенным законам, что отражается и в буквенных символах. Например, если обозначить слюдистый пакет буквой А, а вермикулитовый пакет буквой Б, то символ АБАБАБ.... будет соответствовать упорядоченному смешанослойному слюдисто-вермикулитовому минералу с равным содержанием пакетов обоих типов, в котором за слоем слюды следует слой вермикулита. Символ ААБААБААБ...

соответствует упорядоченной структуре с преобладанием слюдистых пакетов, в которой после двух пакетов слюды следует один слой вермикулита.

Неупорядоченные смешанослойные минералы характеризуются отсутствием какого-либо закона в последовательности чередующихся слоев. В полностью неупорядоченных структурах, например, двухкомпонентных, состоящих из пакетов минералов А и Б, вероятность встретить пакет А или пакет Б в любом данном положении равен вероятности, с которой они встречаются вообще в данном минерале.

Помимо упорядоченных и неупорядоченных смешанослойных структур, широкое распространение имеют также смешанослойные минералы промежуточного типа - не вполне упорядоченные и с тенденцией к упорядоченности. В структурах таких минералов на фоне общей неупорядоченности в чередовании пакетов встречаются участки с упорядоченным чередованием пакетов.

Общее число видов смешанослойных образований чрезвычайно велико, так как в их структурах два, три и более компонентов чередуются в разных пропорциях и по разным законам. В составе илистых фракций почв наиболее широкое распространение имеют упорядоченные и неупорядоченные смешанослойные иллит-вермикулитовые и иллит-монтмориллонитовые минералы, а также неупорядоченные каолинит-монтмориллонитовые структуры.

Свойства смешанослойных минералов варьируют очень широко, в зависимости от типа, количественного соотношения и характера чередования пакетов, входящих в состав смешанослойных структур.

Смешанослойные минералы, входящие в состав тонкодисперсных фракций почв и почвообразующих пород, имеют различный генезис. Частично их происхождение связано с процессами выветривания и почвообразования, частично - с постмагматическими и другими негипергенными процессами. Часто встречающиеся в составе илистых фракций почв смешанослойные иллит-вермикулитовые и иллит-монтмориллонитовые минералы являются обычно продуктами выветривания слюдистых силикатов.

2.6. Принципы рентгеновского фазового анализа – основного метода изучения глинистых минералов. Диагностика глинистых минералов по рентгенограммам.

2.6.1. Принципы рентгеновского фазового анализа

Рентгеновские методы исследования совершенно незаменимы при исследовании тонкодисперсных почвенных фракций, которые не могут быть изучены с помощью обычных оптических микроскопов из-за малого размера частиц. Рентгеновские методы позволяют диагностировать минералы, входящие в состав этих фракций, определять их количественное содержание и получать сведения об изменениях в структуре кристаллической решетки минералов, возникающих в процессе выветривания и почвообразования.

Достоинствами метода являются быстрота получения, надежность и хорошая воспроизводимость результатов. К числу недостатков можно отнести сложность и высокую стоимость аппаратуры и ограниченные возможности приложения к плохо окристаллизованным и аморфным соединениям.

В практике почвенных минералогических исследований наибольшее распространение имеет **метод фазового рентгеновского анализа**. Его принцип заключается в получении дифракционной картины, возникающей при прохождении рентгеновских лучей через изучаемый объект и сопоставлении положения и интенсивности дифракционных эффектов с таковыми для стандартных минералов. Значения межплоскостных расстояний, соответствующих определенным дифракционным максимумам, для различных веществ приведены в справочниках (Михеев, 1957, «Рентгенометрическая картотека объединенного комитета дифракционных стандартов JCPDS», 1973, 1993 и др.).

Рентгеновские лучи были открыты в 1895 г. немецким физиком Рентгеном. Он обнаружил флюоресценцию куска бумаги, покрытой фоточувствительным слоем платиноцианистого бария, вблизи вакуумной газоразрядной трубки, к полюсам которой было приложено высокое напряжение, и предпо-

ложил, что в трубке продуцировалось неизвестное до того времени излучение, назвав его «X-лучами». Это название («X-rays») сохранилось в англоязычной литературе, в то время как в отечественной и немецкой литературе лучи известны как «Рентгеновские лучи» по имени своего первооткрывателя.

Несколько позже под руководством другого немецкого физика М.Лауэ был выполнен опыт, в котором на пути между источником рентгеновского излучения и фотобумагой был поставлен кристалл $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Через некоторое время бумага была проявлена, и на ней, кроме следа от прямо падающего луча, обнаружили систему точек почернения, которые давали правильный рисунок. Из этого опыта Лауэ сделал вывод о том, что рентгеновские лучи имеют волновую природу, и что длина волны рентгеновского излучения соизмерима с расстояниями между атомами в кристаллах. Поэтому по отношению к рентгеновскому излучению кристалл может играть роль дифракционной решетки, т.е. интенсивность излучения при прохождении через кристалл усиливается по каким-то определенным направлениям.

Таким образом, было показано, что рентгеновское излучение, подобно радиоволнам и видимому свету, является волновым электромагнитным процессом. Длины волн рентгеновских лучей измеряются в нанометрах (нм) или ангстремах (Å), 1 Å равен $0,1 \text{ нм}$. В спектре электромагнитных волн рентгеновские лучи находятся между ультрафиолетовым со стороны более длинных волн и гамма-излучением – со стороны более коротковолнового излучения. В дифракционных методах используются рентгеновские лучи, которые имеют длину волны, соизмеримую с межатомными расстояниями в веществе, т.е. около $0,1 \text{ нм}$ или несколько больше.

Рентгеновское излучение возникает в рентгеновской трубке при взаимодействии потока электронов, который формируется при высоком напряжении на трубке, с веществом анода. При этом продуцируется так называемый «характеристический спектр», состоящий из отдельных линий с определенной длиной волны. В практике рентгеновского фазового анализа используют

наиболее интенсивное излучение характеристического спектра, которое при применении медного анода в рентгеновской трубке имеет длину волны, равную 0,15418 нм. Для анодов, сделанных из других металлов, эта величина другая, но она всегда имеет известное фиксированное значение.

Вывод формулы Вульфа-Брэгга. Поскольку во всех кристаллических веществах атомы расположены не хаотично, а чередуются по определенному для каждого вещества закону, в кристалле можно провести определенное количество серий параллельных плоскостей, отстоящих на равном расстоянии друг от друга и проходящих через идентичные атомы (рис. 2.11). Пусть А, В и т.д. - серия параллельных идентичных плоскостей (атомных сеток) кристалла. Поскольку расстояние от источника излучения до кристалла и от кристалла до наблюдателя несоизмеримо с расстояниями между атомами и плоскостями в кристалле, падающие и отраженные лучи можно считать параллельными. Разность хода (т.е. разница в длине пройденного пути для лучей, отраженных двумя соседними плоскостями составит, очевидно, сумму отрезков $DF + FG$, если ED и EG – перпендикуляры, опущенные из точки Е на направление падающего и отраженного луча. Если расстояние между плоскостями равно d , а угол, под которым рентгеновский луч падает на плоскость и отражается от нее, равен θ , то из треугольников DFE и EFG , находим:

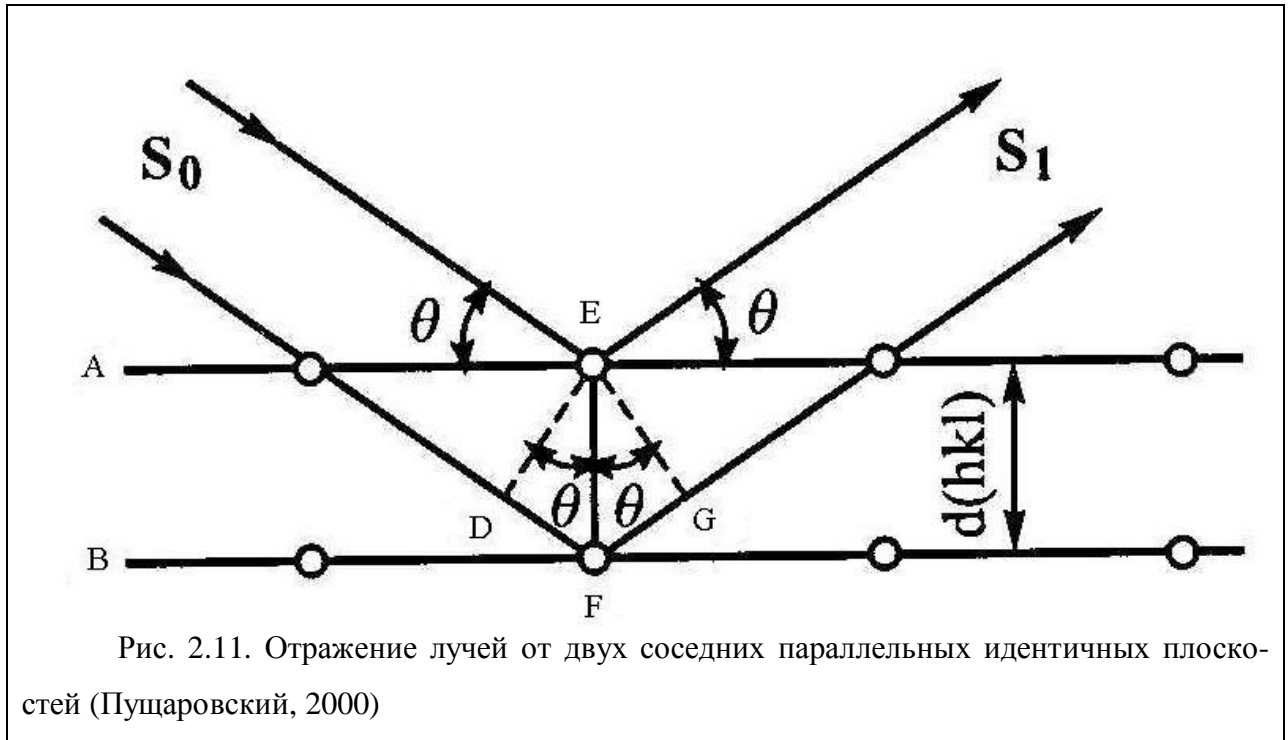
$$DF + FG = 2d\sin\theta$$

Если разность хода лучей, отраженных соседними параллельными плоскостями составит целое число длин волн, все лучи, отраженные этой серией плоскостей, придут к наблюдателю в одной и той же фазе, их амплитуды суммируются и возникнет вторичный (дифрагированный) луч. При разности хода лучей, неравной целому числу длин волн, лучи, отраженные параллельными плоскостями, гасят друг друга.

Разность хода лучей, отраженных двумя соседними параллельными плоскостями, как было показано выше, равна $2d\sin\theta$. Если λ – длина волны, n – целое число (или порядок отражения), то условие возникновения отраженного (дифрагированного) излучения выглядит:

$$2d\sin\theta = n\lambda,$$

Эта формула лежит в основе рентгеновского анализа и известна как уравнение Вульфа-Брэгга. Оно было выведено практически одновременно в 1913 г. российским исследователем Г.В.Вульфом и английскими физиками отцом и сыном Брэггами (Пушаровский, 2000).



От одной и той же серии плоскостей можно получать отражения разных порядков, которые соответствуют кратным величинам межплоскостных расстояний. Например, если отражения первого порядка соответствуют величине межплоскостного расстояния 1 нм, то отражения последующих порядков будут соответствовать d/n , равным 0,5, 0,33 нм и т.д.

Величина длины волны λ всегда известна, т.к. она постоянна для каждого анода. Угол между падающим лучом и отражающей плоскостью θ может быть измерен. На основании формулы Вульфа-Брэгга можно вычислить значения d/n . Так как каждое кристаллическое вещество характеризуется своим собственным законом пространственного расположения атомов, то набор величин d/n будет специфичным для каждого индивидуального кристаллического вещества.

Основной задачей фазового рентгеновского анализа является идентификация входящих в исследуемый образец кристаллических веществ на основании набора межплоскостных расстояний.

Конструкции аппаратов, используемых в настоящее время для фазового рентгеновского анализа, сложны и многообразны. Но принципиальные электрические схемы и основные узлы, предназначенные для получения рентгеновских лучей, сходны в аппаратах различных конструкций (рис. 2.12)

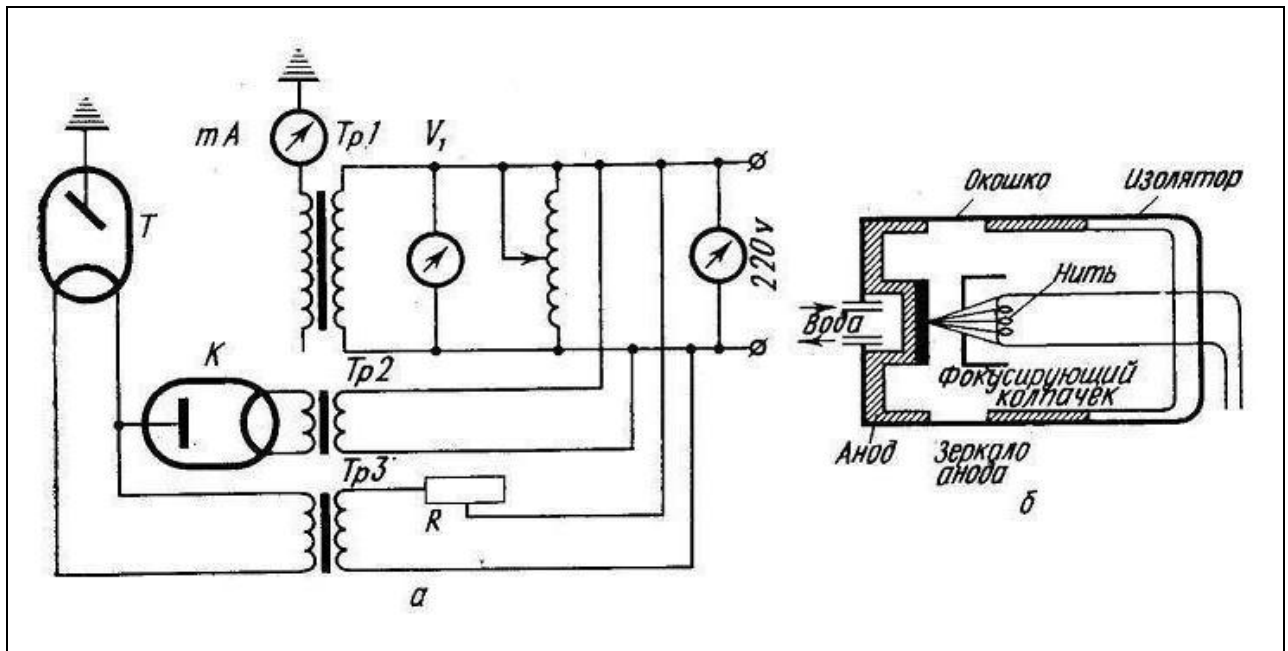


Рис. 2.12. Схема рентгеновской установки с кенотроном (а) и электронной рентгеновской трубки (б)

В настоящее время рентгеновский фазовый анализ осуществляется, главным образом, на приборах, которые называются **рентгеновскими дифрактометрами**. Необходимой составной частью рентгеновского дифрактометра является гониометрическое устройство, которое обеспечивает вращение образца и счетчика вокруг общей вертикальной оси. В процессе вращения образца серии плоскостей определенных минералов поочередно попадают в отражающее положение, удовлетворяющее уравнению Вульфа-Брэгга. Отраженный луч воспринимается счетчиком квантов. Импульсы отраженного рентгеновского излучения регистрируются пересчетным и цифропечатающим устройством или надвигающейся диаграммной ленте (рис. 2.13).

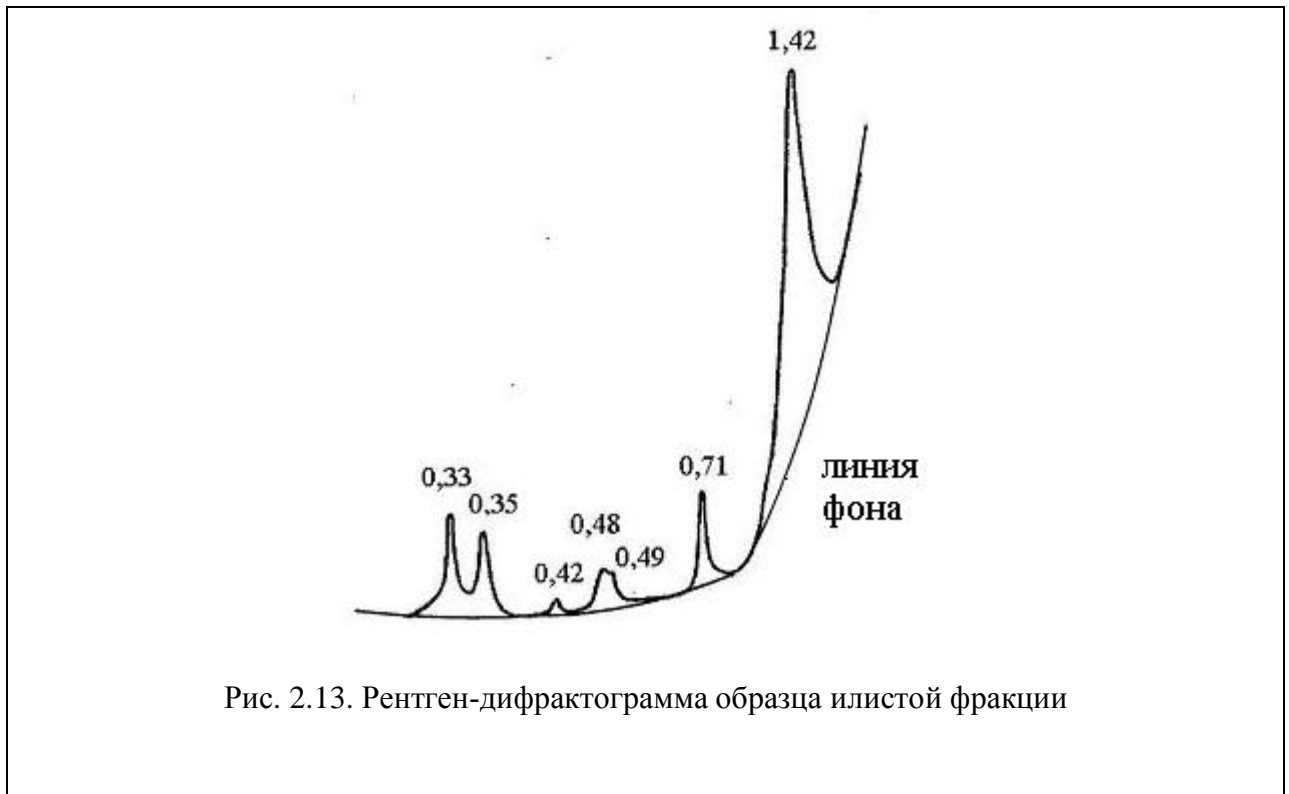


Рис. 2.13. Рентген-дифрактограмма образца илистой фракции

Специальное устройство (отметчик углов), встроенное в гониометр, отмечает каждый градус (или каждую десятую долю градуса) вертикальным штрихом на дифрактограмме. Если дифракционный пик попадает между двумя отметками угла, то, зная расстояние между этими отметками в миллиметрах и, зная расстояние от вертикальной линии, проведенной через вершину пика, до ближайшей отметки, несложно точно вычислить угол θ , соответствующий дифракционному максимуму. Зная угол θ и материал анода в рентгеновской трубке, по таблице находят значения d/n .

2.6.2. Особенности получения дифракционной картины от глинистых минералов.

Глинистые минералы почв в большинстве случаев представлены очень мелкими частицами пластинчатой формы, несовершенной кристаллической структурой и разнообразного химического состава. По сравнению с другими минералами глинистые минералы обладают значительно большими межплоскостными расстояниями, особенно по одному из кристаллографических направлений – по оси c .

Для регистрации больших межплоскостных расстояний проводят съемку в области малых углов, так как из формулы Вульфа-Брэгга следует, что чем больше величина d/n , тем меньше угол отражения θ . При работе с рентгеновскими дифрактометрами отражения в малоугловой области можно получить при хорошей юстировке прибора, использования системы диафрагм и специальных приставок для малоугловой съемки.

Идентификация глинистых минералов производится преимущественно по отражениям от так называемых **базальных** плоскостей, которые параллельны осям a и b кристаллической решетки минерала. Поскольку глинистые минералы обычно тонкодисперсны и часто плохо окристаллизованы, очень важно, чтобы максимальное число кристаллитов попало в отражающее положение в малоугловой области, в которой регистрируется большинство базальных рефлексов. Для этого готовят так называемые ориентированные препараты, т.е. такие образцы, в которых максимальное число частиц ориентировано базальными гранями в одном направлении. Для этого из илистой фракции удаляют компоненты, способствующие агрегированию глинистых частиц, органическое вещество, несиликатное Fe, несиликатные соединения Si и Al. Подготовленную таким образом суспензию илистой фракции осаждают на стекло, где она высушивается в течение нескольких часов. За это время основная часть пластинчатых частиц глинистых минералов ориентируются своими базальными гранями параллельно поверхности стекла.

При диагностике глинистых минералов по рентгенограммам необходимо учитывать, что ряд глинистых минералов в исходном состоянии дает сходный набор рефлексов. Для того чтобы правильно идентифицировать эти минералы, применяют систему обработок: насыщение минералов глицерином или этиленгликолем, прокаливание при температурах 350° и 550° , насыщение различными катионами и другие.

Поскольку кристаллические решетки различных глинистых минералов по-разному реагируют на указанные обработки, этот прием позволяет более точно диагностировать глинистые минералы в смеси.

2.6.3. Диагностика глинистых минералов по рентгенограммам.

Минералы группы каолинита. Присутствие в образце собственно каолинита устанавливается на дифрактограммах по целочисленной серии рефлексов 001, кратных межплоскостному расстоянию 0,715 нм. Это отражение не изменяется при насыщении каолинита глицерином, а также при нагревании при 350⁰, но полностью исчезает на рентгенограммах образцов, прокаленных при температуре 550⁰, поскольку при этой температуре происходит полное разрушение кристаллической решетки (табл. 2.3, рис. 2.14).

Таблица 2.3.

Диагностически важные значения межплоскостных расстояний для основных групп глинистых минералов (в нм) и дифракционные индексы отражений

Минерал	Препарат				
	насыщен Mg ²⁺ , исходный	насыщен Mg ²⁺ , обработан глицерином	насыщен Mg ²⁺ , прокален при 350 ⁰	насыщен Mg ²⁺ , прокален при 550 ⁰	насыщен K ⁺ , исходный
Каолинит	0,71 (001) 0,35 (002)	0,71 (001) 0,35 (002)	0,71 (001) 0,35 (002)	отражения отсутствуют	не применяется
Триоктаэдрический иллит	1,00 (001) 0,33 (003)	1,00 (001) 0,33 (003)	1,00 (001) 0,50 (003)	1,00 (001) 0,50 (003)	то же
Диоктаэдрический вермикулит	1,44 (001) 0,72 (002) 0,48 (003) 0,36 (004)	1,44 (001) 0,72 (002) 0,48 (003) 0,36 (004)	1,00 (001) 0,50 (002) 0,33 (003)	1,00 (001) 0,50 (002) 0,33 (003)	1,00 (001) 0,50 (002) 0,33 (003)
Диоктаэдрический монтмориллонит	1,44 (001) 0,72 (002) 0,47 (003) 0,36 (004)	1,77 (001) 0,88 (002) 0,45 (004)	1,00 (001) 0,50 (002) 0,33 (004)	0,96 (001) 0,48 (002) 0,32 (004)	*)
Хлорит триоктаэдрический	1,44 (001) 0,72 (002) 0,48 (003) 0,36 (004)	1,44 (001) 0,72 (002) 0,48 (003) 0,36 (004)	1,44 (001) 0,72 (002) 0,48 (003) 0,36 (004)	1,44 (001) 0,72 (002) 0,48 (003) 0,36 (004)	не применяется
Почвенный хлорит	1,44 (001) 0,72 (002) 0,48 (003) 0,36 (004)	1,44 (001) 0,72 (002) 0,48 (003) 0,36 (004)	1,0-1,4 (001)	>1,0 (001)	>1,0

*) Сжатие решетки до 1,0 нм при насыщении калием наблюдается только у высокозарядных монтмориллонитов

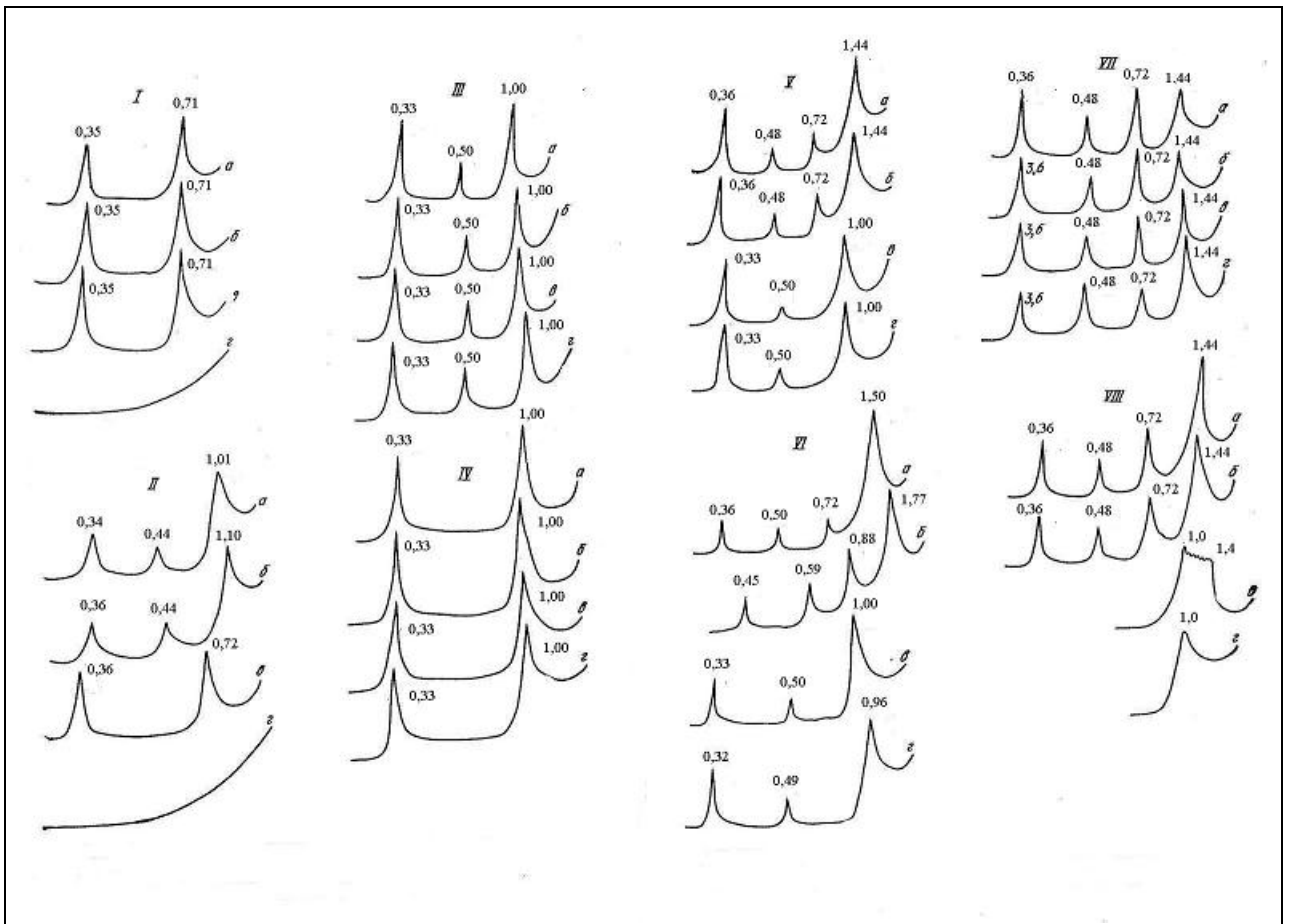


Рис.2.14 Рентген-дифрактограммы насыщенных Mg образцов наиболее распространенных глинистых минералов: I- каолинит, II- галлузит, III – диоктаэдрическая слюда, IV – триоктаэдрическая слюда, V – вермикулит, VI – монтмориллонит, VII – хлорит, VIII – почвенный хлорит, а – исходный образец, б – обработанный глицерином, в – прокаленный при 350° , г – прокаленный при 550° , цифры на кривых - нм

Минералы группы слюд и иллитов. Собственно слюдистые минералы диагностируются по отражениям первого, второго и третьего порядков от серии базальных плоскостей с межплоскостными расстояниями, равным соответственно 1,0 и 0,33 нм. Эти отражения не изменяются при прокаливании и насыщении минералов глицерином жидкостей (табл. 2.3. и рис.2.14), так как слюды обладают прочной стабильной решеткой и не способны к межпакетной адсорбции воды и полярных жидкостей. Гидросланюдистые (иллитовые) минералы за счет дефектов структуры могут иметь несколько бóльшие межплоскостные расстояния и не вполне целочисленную серию отражений. При прокаливании базальные межплоскостные расстояния иллитов несколько уменьшаются вследствие потери воды гидратированными межслоевыми катионами.

Ди- и триоктаэдрические иллиты могут быть отдельно диагностированы по отношению интенсивностей рефлексов 1-ого и 2-ого порядка от базальной серии плоскостей. В диоктаэдрических структурах это отношение приближается к 2, в то время как в триоктаэдрических структурах интенсивность рефлекса 2-ого порядка резко снижается, и соответствующее отношение стремится к бесконечности.

Минералы группы вермикулита. На рентгенограммах исходных воздушно-сухих образцов Mg-вермикулиты дают интенсивное отражение первого порядка от базальной серии плоскостей, соответствующее межплоскостному расстоянию 1,44 нм и серию базальных рефлексов с наиболее сильными рефлексами 4-го и 5-го порядков, соответственно 0,36 и 0,288 нм. Насыщение глицерином не изменяет величины базальных межплоскостных расстояний Mg-вермикулитов. Прокаливание при 350⁰ и 550⁰ вызывает сжатие решетки по оси с до 1,0 нм вследствие выхода молекулярной воды из межпакетных позиций (рис.2.14, табл. 2.3).

Значительная часть вермикулитовых минералов обладает способностью к необменной сорбции из растворов ионов K⁺ и NH₄⁺. При этом наблюдается образование слюдоподобных структур и сжатие решетки до величины 1,0 нм.

Минералы группы монтмориллонита. Благодаря низкому заряду трехслойных пакетов базальные межплоскостные расстояния минералов монтмориллонитовой группы лабильны. Они могут изменяться в зависимости от обменного катиона и степени гидратации образца. Межплоскостные расстояния увеличиваются при насыщении образца глицерином или этиленгликолем. В воздушно-сухом состоянии насыщенные Mg²⁺ образцы минералов монтмориллонитовой группы дают отражение, соответствующее межплоскостному расстоянию 1,50 нм и целочисленную серию рефлексов. Монтмориллониты с Na⁺ в поглощающем комплексе имеют межплоскостное расстояние 1,24 нм, с Ca²⁺ – 1,55 нм. После обработки образца глицерином межплоскостное рас-

стояние Mg-монтмориллонита увеличивается до 1,77 нм, и возникает новая целочисленная серия отражений, кратных этой величине.

При прокаливании образца молекулярная вода выходит из межслоевых промежутков, что приводит к сокращению межплоскостных расстояний по оси c до 0,96-0,97 нм с появлением соответствующих отражений более высоких порядков. Интенсивность рефлекса 001 при этом значительно уменьшается (рис.2.14, табл. 2.3).

На основании свойств монтмориллонита фиксировать (необменно поглощать) ионы K^+ Ч.Уивер предложил тест, который позволяет диагностировать высоко- и низкозарядные монтмориллониты. Если исходный базальный рефлекс 001 монтмориллонита после насыщения K^+ смещается к 1,0 нм, это является признаком высокого заряда решетки. Если аналогичная обработка приводит к сжатию решетки только до 1,24-1,25 нм, минерал относят к низкозарядному.

Минералы группы хлоритов. Хлоритовые минералы рентгенографически хорошо идентифицируются по базальному межплоскостному расстоянию 1,44 нм и целочисленной серии рефлексов. Магнезиальные хлориты дают интенсивные отражения первых пяти порядков. Хлориты, богатые железом, дают сравнительно слабые отражения 001, 003 и 005 и сильные – 002 и 004.

В отличие от монтмориллонита и вермикулита межплоскостное расстояние хлоритов, благодаря наличию добавочного октаэдрического слоя между трехслойными пакетами не изменяется при насыщении образца глицерином или после прокаливании (рис.2.14, табл. 2.3). У некоторых высокожелезистых хлоритов при температурной обработке d_{001} немного уменьшается до 1,36-1,38 нм за счет несовершенства структуры добавочного октаэдрического слоя. При этом резко увеличивается интенсивность отражения 001, а рефлексы более высоких порядков чаще всего исчезают. У магнезиальных и алюминиевых хлоритов все отражения сохраняются без изменений после прокаливании.

Почвенные хлориты. Эти минералы на рентгенограммах ориентированных препаратов в исходном состоянии дают отражение 1,44 нм и целочисленную серию рефлексов более высоких порядков. В большинстве случаев межплоскостные расстояния по оси *c* не изменяются при насыщении глицерином.

Наиболее важным диагностическим показателем для почвенных хлоритов является положение рефлекса первого порядка на дифрактограммах прокаленных образцов. Наличие в межпакетных промежутках фрагментов добавочного октаэдрического слоя препятствует полному сжатию кристаллической решетки до 1,0 нм при прокаливании образца. Поэтому на рентгендифрактограммах препаратов, прокаленных при 350⁰, почвенные хлориты диагностируются по отражениям в области $> 1,0 < 1,4$ нм. Прокаливание при 550⁰ вызывает дальнейшее сжатие кристаллической решетки по оси *c* (рис. 2.14, табл. 2.3).

2.7. Принципы термического анализа. Диагностика глинистых минералов по термограммам

2.7.1. Принципы термического анализа

Методы термического анализа основаны на закономерностях фазовых превращений веществ при нагревании или охлаждении, сопровождающихся выделением (экзотермические процессы) или поглощением (эндотермические процессы) тепла. Природа таких фазовых превращений обусловлена происходящими в исследуемых веществах физическими и химическими процессами при нагревании или охлаждении.

Методы термического анализа применяют для изучения, как кристаллических веществ, так и тонко-кристаллических, плохо окристаллизованных и аморфных соединений – минералов гидроксидов железа, аллофанов и др. Возможность исследовать такие вещества является преимуществом методов термического анализа по сравнению с рентгеновским фазовым анализом.

Вместе с тем, термический метод исследования чаще всего не позволяет однозначно диагностировать индивидуальные глинистые минералы в полиминеральных образцах, так как фазовые превращения многих глинистых минералов происходят в близких интервалах температур. Надежные методы количественного определения минералов в смесях также слабо разработаны.

При проведении термического анализа регистрируют изменение какого-либо параметра, которое происходит при фазовом превращении: температуры (термометрия, дифференциальная термометрия); веса (термогравиметрия, термогравиметрия по производной); объема (дилатометрия); химического состава и др.

При исследовании почвенных объектов чаще всего используют методы термического анализа, в которых регистрируют изменение температуры или веса образца.

Метод дифференциальной термометрии или дифференциального термического анализа (ДТА). В 1899 г. Робертс-Остен предложил использовать дифференциальную термопару, которая была более чувствительна к незначительным изменениям температуры, чем простая термопара, так как регистрировала не абсолютную температуру образца, а разность температур образца и термоинертного эталона, положив тем самым начало развитию метода ДТА. В настоящее время метод ДТА является общепринятым методом качественного, а иногда и количественного анализа минералов.

Метод ДТА основан на сравнении температур исследуемого вещества и термически инертного вещества, выбранного в качестве эталона. Регистрируемый параметр – разность температуры эталона и образца, измеряемая при нагревании (охлаждении) веществ с постоянной скоростью. Изменение скорости нагрева исследуемого образца при равномерном нагревании вызвано физическими изменениями или химическими реакциями, которые сопровождаются изменением энтальпии. В эталонном образце при его нагревании (охлаждении) не происходит никаких фазовых превращений в используемом

для анализе интервале температур. Поэтому вещество, взятое в качестве эталона, называют термоинертным.

Дифференциальный термический анализ проводят с помощью дифференциальной термопары, которая состоит из двух простых термопар. Для получения дифференциальной термопары две простые термопары соединяют последовательно, одноименными полюсами друг к другу и замыкают на дифференциальный гальванометр или другое регистрирующее устройство (рис.2.15). При таком подключении токи в дифференциальной термопаре направлены навстречу друг к другу. Если в эталоне не происходит никаких превращений, то эталон и образец нагреваются одинаково, а их температуры в этот момент времени равны. В этом случае к дифференциальному гальванометру направлены токи одинаковой силы, но с противоположными знаками. Токи компенсируют друг друга, и стрелка дифференциального гальванометра не отклоняется.

Если в образце происходят физико-химические превращения, которые сопровождаются поглощением или выделением тепла, то температура образца при прохождении таких превращений будет либо ниже, либо выше температуры эталона. Токи, направленные к дифференциальному гальванометру будут различны, и стрелка гальванометра отклонится в ту или иную сторону.

Результаты измерений дифференциальной термопарой выражают зависимостью разности температур эталона и образца от времени (рис.2.15.Б). Эндотермические эффекты (–) обычно располагают ниже базовой линии, а экзотермические (+) – выше базовой линии. Площадь пика на кривой ДТА пропорциональна изменению энтальпии ($\pm\Delta H$) и массе образца.

По количеству, форме и положению эндо- и экзотермических эффектов относительно температурной оси проводят качественную диагностику вещества. Площади пиков на кривой ДТА могут использоваться для полуколичественного, а иногда и количественного определения теплоты реакции и массы образца.

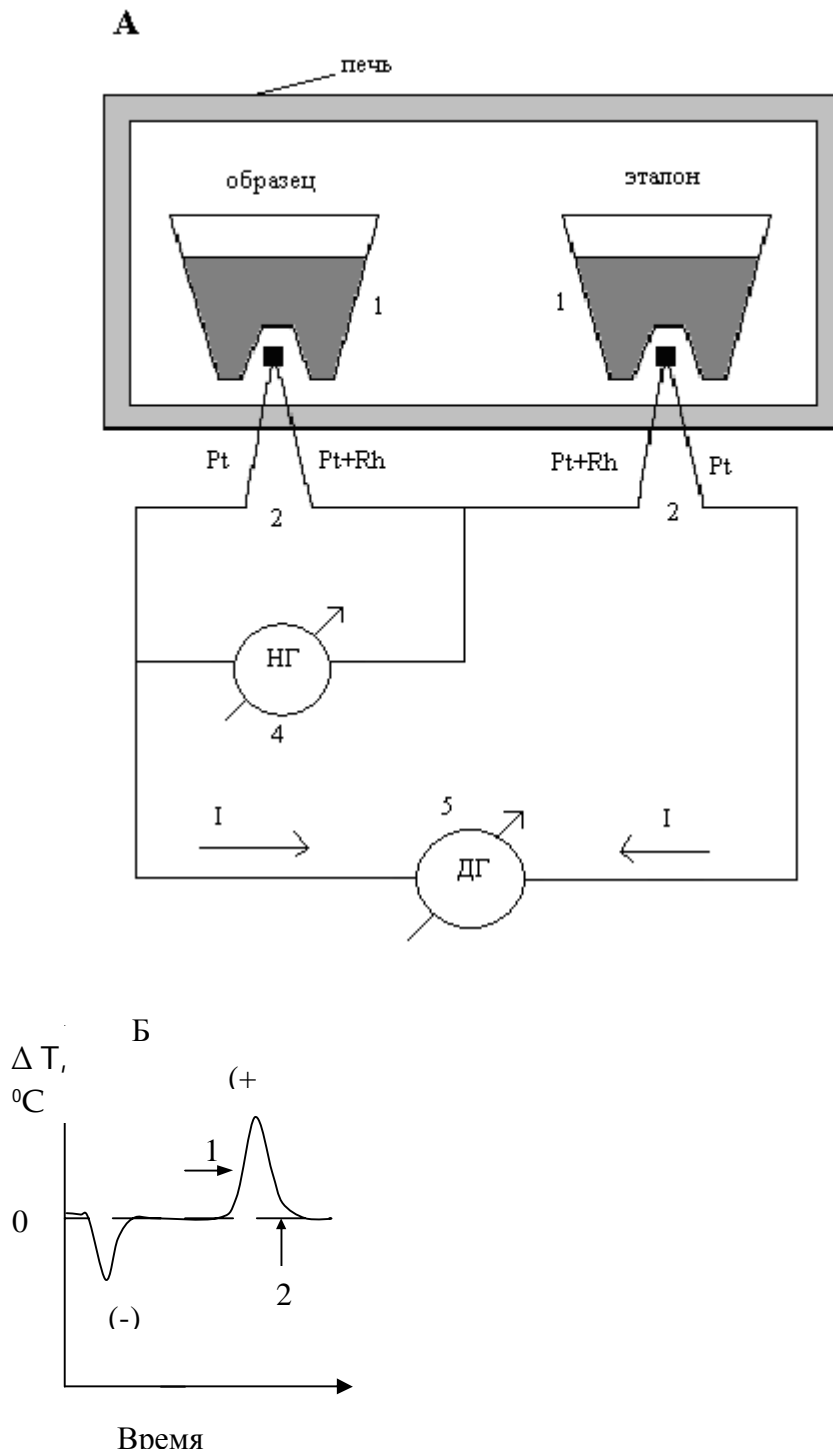


Рис. 4.2. Схема устройства дифференциальной термопары (А): 1 – тигли; 2 – простые термопары; 3 - дифференциальный гальванометр; 4 – нормальный гальванометр. Дифференциальная термограмма (Б) : 1 – кривая ДТА; 2 – базовая линия; (-) – эндотермическая реакция; (+) – экзотермическая реакция.

Термогравиметрия или термовесовой анализ– это метод термического анализа, при котором регистрируется изменение массы образца в зависимо-

сти от времени. В почвоведении часто используют динамическую термогравиметрию, изучая изменение массы образца при его равномерном нагревании. Изменение массы образца в процессе нагревания глинистых минералов и минералов гидроокисей Fe и Al обусловлено реакциями дегидратации и дегидроксиляции, в результате которых из образца удаляется вода и OH-группы. Уменьшение массы карбонатов в процессе нагревания происходит за счет удаления CO_2 .

Измерение массы образца в процессе его нагревания или охлаждения производится термовесами, имеющими самую разнообразную конструкцию.

Результаты термогравиметрии или термовесового анализа выражают в виде графической зависимости массы образца от температуры, или при условии равномерного нагрева, от времени (рис. 2.16.).

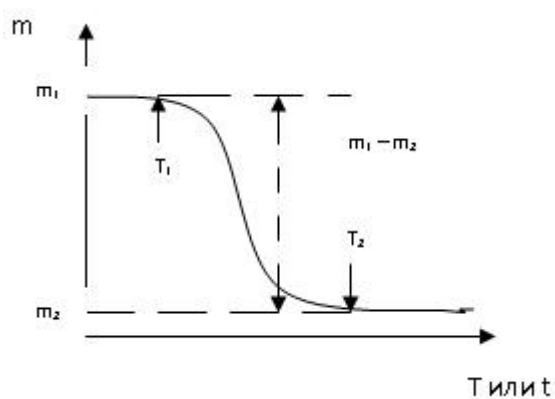


Рис. 4.4. Кривая потери массы (ТГ) для одностадийной реакции при постоянном равномерном нагреве образца. T_1 – начальная температура разложения; T_2 – конечная; $m_1 - m_2$ – потеря массы образца

Термогравиметрия по производной. В отличие от простой термогравиметрии в этом методе анализа регистрируется производная изменения массы по времени dm/dt как функция температуры или времени (рис.2.17).

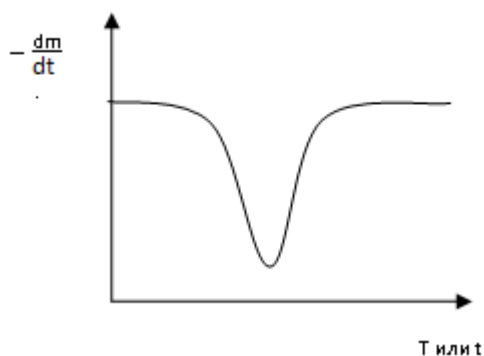


Рисунок 4.5. Кривая скорости потери массы (ДТГ) для одностадийной реакции при постоянном равномерном нагреве образца.

Полученная таким образом дифференциальная кривая термогравиметрического анализа (ДТГ) представляет собой первую производную кривой изменения массы. Площадь пиков на кривой ДТГ пропорциональна абсолютному изменению массы образца. Эта кривая может быть получена как математическим путем, так и непосредственным изменением скорости потери массы с помощью специальных приспособлений. Термогравиметрия по производной не дает какой-либо дополнительной информации по сравнению с простой термогравиметрией, но имеет ряд преимуществ перед последней и перед методом ДТА. Кривые, полученные методом ДТГ характеризуются лучшей воспроизводимостью по сравнению с кривыми ДТА. При использовании метода ДТГ более точно определяются температуры начала, максимальной скорости и окончания реакции, т.к. термические эффекты на кривых ДТА растянуты в более широком интервале температур из-за продолжения нагревания вещества после завершения реакции. На кривых ДТГ более четко выявляются термические эффекты, следующие непосредственно друг за другом, чем на кривых ДТА и ТГ.

Устройство дериватографа Q-1500 D. Многофункциональный прибор, который позволяет одновременно проводить простой и дифференциальный термометрический анализ, термогравиметрический анализ и получать кривую ДТГ, отражающую скорость потери массы образца, называется дерива-

тографом. Принципиальная схема устройства дериватографа системы Paulik-Paulik-Erdey Q-1500 D показана на рисунке 2.18.

Прибор оснащен аналитическими термовесами (4) на одном коромысле которых укреплен керамический держатель (3) для образцов и эталона. На держателе размещены три термопары, как правило, отградуированные на заводе-изготовителе. На две термопары можно помещать тигли с образцами (1), а на третью термопару помещают тигель с эталонным веществом (2). Прибор может работать в двух режимах: режим проведения простой термометрии и режим проведения дифференциальной термометрии. В первом случае в работе используется одна простая термопара на которую помещен тигель с образцом. Во втором случае используется дифференциальная термопара, состоящая из двух простых термопар, подключенных одноименными полюсами друг к другу. На одной из них размещается тигель с образцом, на другой – с эталонным веществом. Выбор одного из режимов съемки осуществляется с помощью переключателя, расположенного на передней панели прибора.

На другом коромысле весов размещены два устройства с помощью которых измеряют потерю веса и скорость потери веса образца. Принцип работы этих устройств основан на явлении магнитной индукции.

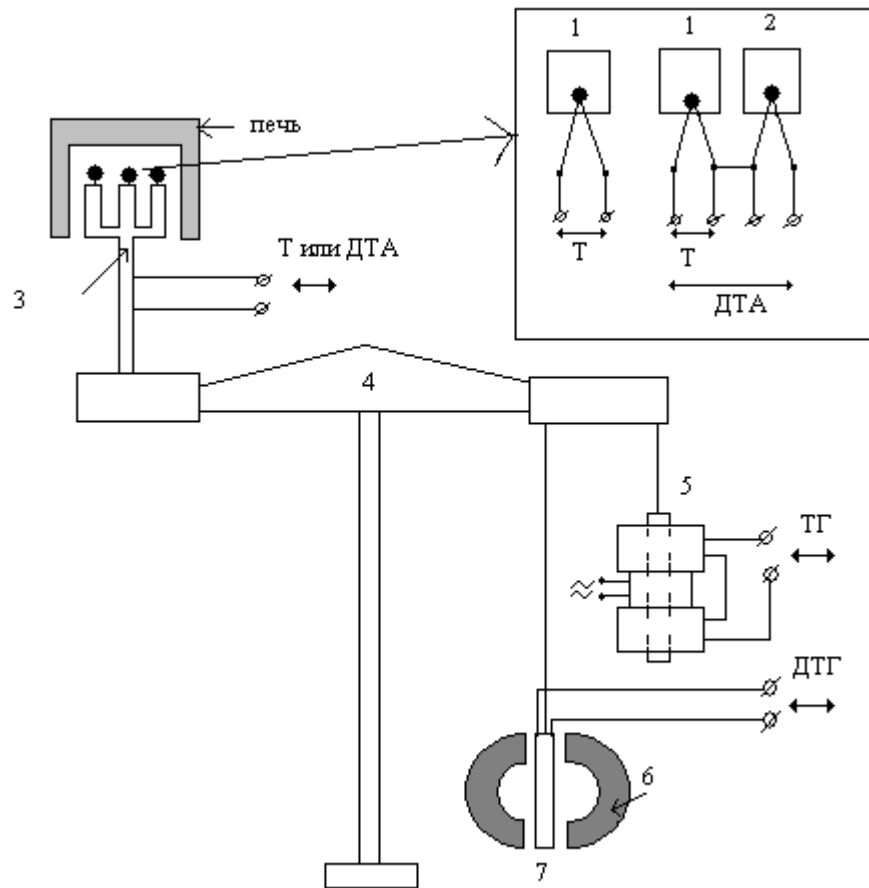


Рис. 2.18. Принципиальная схема устройства дериватографа Q-1500 D. 1 – тигель с образцом; 2 – тигель с эталоном; 3 - керамическая трубка; 4 – термовесы; 5 – дифференциальный трансформатор; 6 – магнит; 7 – катушка.

Для измерения потери веса используют дифференциальный трансформатор (5), который состоит из трех катушек, размещенных вертикально на одной оси. Трансформатор закреплен неподвижно на корпусе прибора. Внутри трансформатора помещен металлический сердечник, подвешенный на коромысло весов. Этот сердечник смещается, когда масса исследуемого образца изменяется. Когда на среднюю катушку (первичная обмотка трансформатора) подается переменный ток, то в соседних катушках (вторичная обмотка трансформатора), соединенных друг с другом встречно (дифференциально), возникает индукционный ток. При симметричном расположении сердечника относительно катушек вторичной обмотки трансформатора суммарное напряжение на них практически равно нулю (исходное положение весов). При смещении сердечника суммарное напряжение меняется пропорци-

онально величине смещения. Таким образом, дифференциальный трансформатор преобразует движение плеча весов в электрический сигнал, который фиксируется регистрирующим устройством. Для дифференциального трансформатора характерны высокая чувствительность и точность измерения.

Кривая ДТГ получается с помощью приспособления, состоящего из постоянного магнита (6) и индукционной катушки (7). Индукционная катушка подвешивается к весам и размещается в поле постоянного магнита. Когда масса образца изменяется, катушка начинает перемещаться в однородном магнитном поле. При этом движении, в витках катушки возникает индукционный ток, величина которого пропорциональна скорости изменения массы.

Сигналы от термопар, дифференциального трансформатора и индукционной катушки подаются через усилитель на регистрирующее четырехканальное записывающее устройство. Таким образом, на одной диаграммной ленте получают одновременно кривые простого (Т) и дифференциального термического (ДТА) анализов, кривую потери массы (ТГ) и кривую скорости потери массы (ДТГ) (рис.2.19).

Основные принципы расшифровки термограмм глинистых минералов.

На рисунке 2.19. приведена термограмма каолинита. На кривой ДТА выделяются два фазовых перехода, первый из которых сопровождается поглощением тепла, а в результате второго тепло выделяется. Чтобы определить температуры этих фазовых переходов, необходимо из искомым точек опустить перпендикуляры к оси абсцисс до пересечения с кривой простой термометрии. Из точек пересечения опускают перпендикуляры к оси ординат и снимают показания. Затем по кривой ТГ определяют потерю массы образца. Полученные данные сравнивают со стандартными и определяют фазовый состав образца.

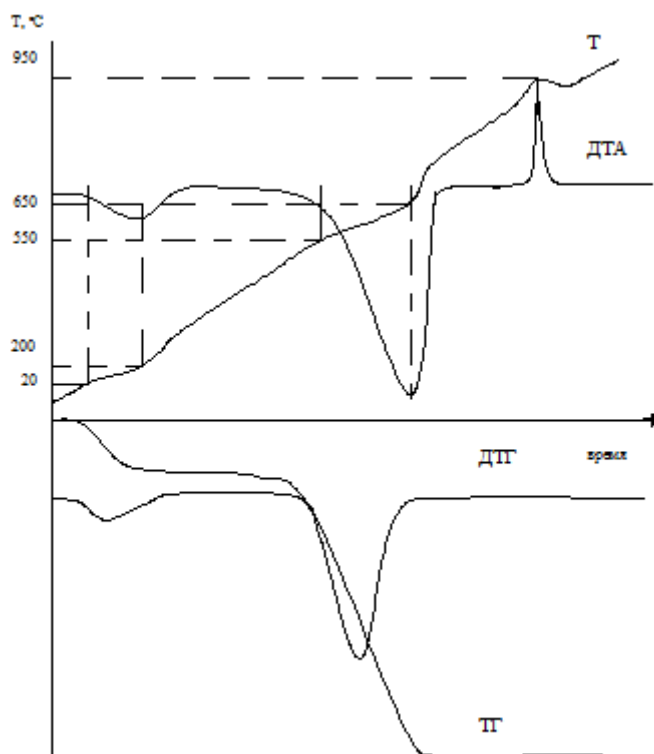


Рис. 2.19. Термограмма каолинита

В таблице 2.4. представлены наиболее сильные эндо- и экзотермические эффекты, происходящие при нагревании глинистых минералов и некоторых неглинистых компонентов почв.

Минералы группы каолинита. Из минералов этой группы в почве наиболее широко представлены каолинит и галлуазит. На кривой ДТА каолинита в интервале температур 20 – 200 °С наблюдается слабый низкотемпературный эндотермический эффект, обусловленный удалением адсорбированной воды. Так как каолинит часто бывает представлен относительно крупными частицами и не способен к межпакетной сорбции воды, то этот эндотермический эффект имеет незначительную интенсивность, и ему соответствует очень малая потеря веса, измеряемая десятими долями процента от веса образца. В интервале температур 550 – 650 °С происходит распад кристаллической решетки каолинита, сопровождающийся потерей гидроксильных групп. Потеря гидроксильных групп при нагревании называется реакцией *дегидроксиляции*. Эта реакция идет с поглощением тепла. Потеря веса в этом температурном интервале за счет потери ОН-групп составляет около 10

%. В интервале температур 950 – 1000 °С происходит реакция кристаллизации нового минерала из продуктов распада кристаллической решетки каолинита, которая сопровождается выделением тепла.

Полностью гидратированная разновидность галлуазита, имеющая формулу $Al_4(OH)_8[Si_4O_{10}] \cdot 4H_2O$, также характеризуется специфическим набором эффектов на термических кривых. При нагревании до 140 – 160 °С теряется адсорбированная вода, находящаяся в межпакетных промежутках. Этот процесс происходит с поглощением тепла, а потеря веса при этом достигает 9 – 10 % от веса образца. Реакция дегидроксиляции происходит в интервале температур 560 – 590 °С. При этом теряется до 10 – 11 % от веса образца. Экзотермический эффект, вызванный кристаллизацией новых фаз из продуктов распада кристаллической решетки наблюдается при 930 – 960 °С.


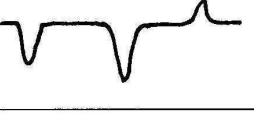
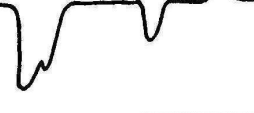
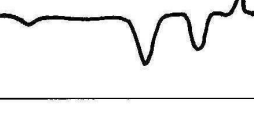
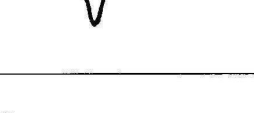
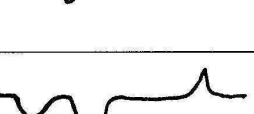
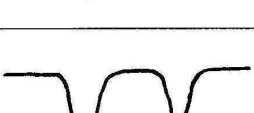
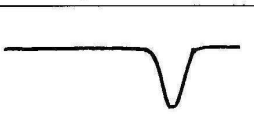
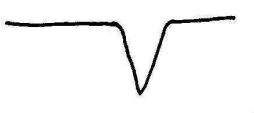


Минералы группы монтмориллонита. Все представители минералов этой группы дают на кривой ДТА интенсивный эндотермический эффект в диапазоне температур 20 – 250 °С, связанный с удалением воды, адсорбированной на поверхности частиц и в межпакетных промежутках.

Форма, размеры и температура первого эндотермического пика и связанная с этой эндотермической реакцией потеря веса зависят от природы насыщающего катиона и влажности воздуха, в котором хранился образец перед термическим анализом. Величина потери веса, соответствующая потере адсорбированной воды, составляет 11 - 16 % для собственно монтмориллонита и 6 – 9 % для бейделлитов, при условии, что образец перед термическим анализом находится в стандартных условиях относительной влажности 55 %.

Второй и третий эндотермические эффекты на кривой ДТА обусловлены соответственно потерей ОН-групп кристаллической решетки и полным ее разрушением. Температура и интенсивность этих эффектов зависят от химического состава и положения заряда в кристаллической решетке минералов группы монтмориллонита.

Таблица 2.4. Кривые ДТА, интервалы температур и характер термических эффектов для некоторых минералов (при нагревании)

Таблица 4.4.
Кривые ДТА, интервалы температур и характер термических эффектов для некоторых минералов
(при равномерном нагревании)

Минерал	Кривые ДТА ($\Delta T = f(t)$)	Диапазон температуры эффекта, °C	Характер эффекта
Каолинит		140 – 160 575 – 625 950 – 1000	Эндотермический слабый Эндотермический сильный Экзотермический средний
Галлуазит		140 – 160 560 – 590 930 – 980	Эндотермический сильный Эндотермический сильный Экзотермический средний
Монтмориллонит		120 – 220 650 – 750 850 – 900 900	Эндотермический сильный (иногда двух- вершинный) Эндотермический слабый Эндотермический слабый Экзотермический слабый
Хлорит		140 – 160 550 – 700 780 – 820 820 – 840	Эндотермический слабый Эндотермический сильный Эндотермический средний Экзотермический слабый
Гетит грубодисперсный		380 – 420	Эндотермический средний
Гетит тонкодисперсный		50 – 200 280 – 350	Эндотермический слабый Эндотермический средний
Лепидокрокит		50 – 200 280 – 350 450 – 550	Эндотермический слабый Эндотермический средний Экзотермический средний
Гиббсит		275 – 350 450 – 600	Эндотермический сильный Эндотермический средний
Кальцит		800 – 1000	Эндотермический сильный
Магнезит		580 – 680	Эндотермический сильный
Кварц		573	Эндотермический слабый

Для собственно монтмориллонитов, с зарядом в октаэдрическом слое характерны эндотермические эффекты при 700 и 900 °С. У бейделлитов (минералов монтмориллонитовой группы с зарядом в тетраэдрах) соответствующие эндотермические реакции происходят при более низких температурах – 550 и 850 °С. И в том, и в другом случае самый высокотемпературный термический эффект переходит в слабый экзотермический пик, соответствующий кристаллизации новых фаз из продуктов распада. Присутствие большого количества железа в кристаллической решетке монтмориллонитов существенно понижает температуру реакции дегидроксиляции. Наличие магния в октаэдрических позициях повышает температуру и интенсивность эндотермического эффекта, вызванного реакцией дегидроксиляции. Удаление ОН-групп в минералах монтмориллининовой группы приводит к потере веса, составляющей 5 – 6 % от веса исходного образца. При этом основная порция конституционной воды удаляется во время второго эндотермического эффекта и сопровождается частичной аморфизацией вещества. Третий эндотермический эффект обусловлен выделением незначительного количества оставшейся конституционной воды (около 1 %) и сопровождается полным распадом решетки монтмориллонита.

Минералы группы хлоритов. Минералы этой группы, также как и слюды, разнообразны по химическому составу. В их кристаллических решетках возможны изоморфные замещения в тетраэдрических и в октаэдрических позициях трехслойного пакета и в октаэдрах однослойного пакета. Поэтому термические характеристики хлоритов сильно варьируют.

Низкотемпературный эндотермический эффект, связанный с удалением адсорбированной воды, выражен очень слабо.

Магнезиальные и железистомагнезиальные триоктаэдрические хлориты дают на кривой ДТА интенсивный эндотермический эффект в интервале температур 550 – 700 °С, вызванный потерей ОН-групп из однослойного пакета. Эта реакция сопровождается потерей 8 % веса образца. Второй, менее значительный эндотермический эффект происходит в диапазоне температур

от 780 до 820 °С. Он обусловлен потерей ОН-групп из трехслойного пакета, при этом теряется 3 – 4 % от веса образца. Экзотермическая реакция, обусловленная кристаллизацией новых фаз из продуктов распада, происходит в интервале температур 820 – 840 °С. Чем больше в хлоритах содержится магния, тем выше интенсивность этого пика.

3. Некоторые неглинистые компоненты тонкодисперсных фракций почв. Строение, свойства, происхождение и влияние на свойства почв

В предыдущей главе уже отмечалось, что кроме собственно глинистых минералов – т.е. тонкодисперсных слоистых силикатов, в составе илистой и пылеватых фракций почв могут в разных количествах присутствовать другие минералы, часть которых не относится к классу силикатов. Тем не менее, эти компоненты тоже иногда называют глинистыми минералами в широком и не вполне строгом понимании этого термина.

В данной главе рассматриваются две группы минералов, не относящихся к подклассу слоистых силикатов, но встречающихся в составе тонкодисперсных фракций почв и оказывающих большое влияние на почвенные свойства – это группа аллофанов и имоголита и группа гидроксидов Fe и Al.

3.1. Группа аллофанов и имоголита

Строение и морфология частиц. *Аллофаны* и *имоголит* представляют собой аморфные или слабо окристаллизованные обводненные алюмосиликаты, в состав которых как обязательные компоненты входят кремнекислородные тетраэдры и алюмогидроксильные октаэдры. Их сочетания дают фрагменты несовершенного двухслойного каолинитового пакета. В составе алло-

фанов в качестве примесей могут присутствовать Fe и различные катионы. Обобщенная химическая формула аллофанов выглядит следующим образом: $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot p\text{H}_2\text{O}$. Формулу имоголита записывают как $\text{Al}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_4$.

И в имоголите, и в аллофанах некоторая часть Si в тетраэдрах может быть замещена Al, и тогда частица приобретает отрицательный заряд, который компенсируется находящимися на поверхности частиц катионами. Степень изоморфного замещения и, соответственно, величина постоянного отрицательного заряда, зависят от состава раствора, из которого синтезировались эти минералы. При относительно высоких значениях мольных отношений Si/Al в растворе доля Al в четверной координации повышается, и заряд увеличивается.

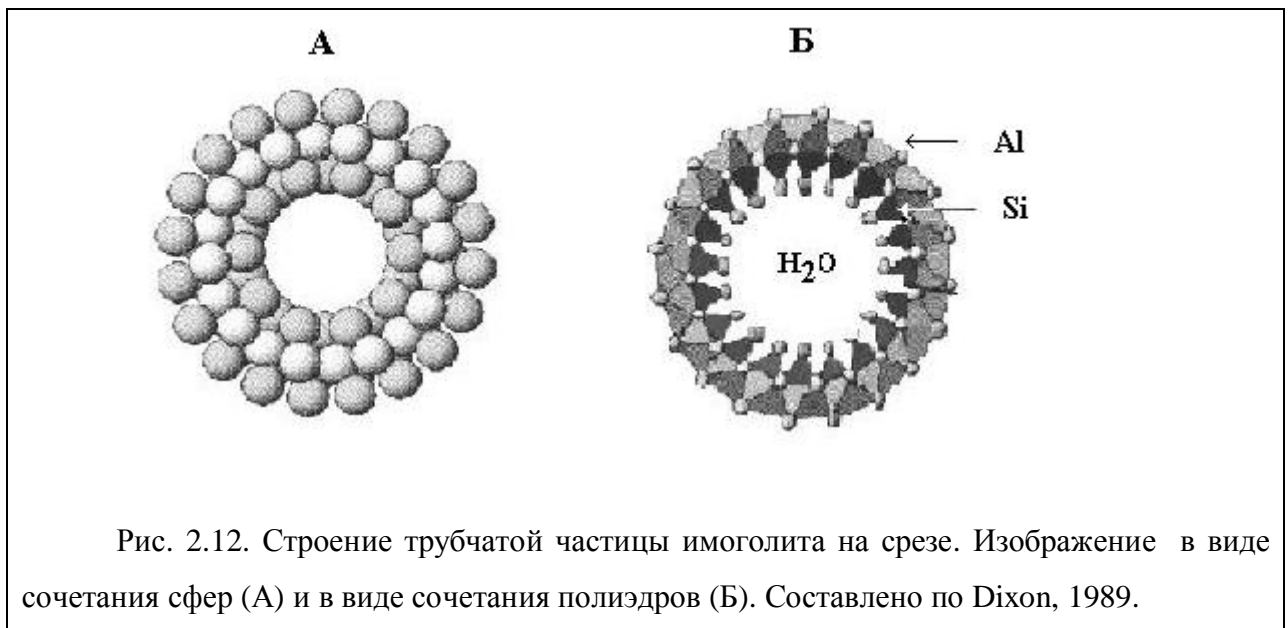
Аллофаны были открыты в 1916 году немецкими исследователями Штронмейером и Гаусманом, которые обнаружили ранее неизвестный минерал, меняющий при хранении некоторые морфологические свойства. Поэтому минерал был назван аллофаном («меняющим свойства»). Аллофаны присутствуют в составе тонкодисперсных фракций почв в виде агрегатов сферических частиц размером до нескольких нм (рис. 2.11.А). Эти сферические частицы внутри полые. Верхняя их оболочка представлена слоем алюмогидроксильных октаэдров, внутренняя – несовершенной тетраэдрической сеткой.



Рис. 2.11. Электронная микрофотография скоплений сферических частиц аллофанов (А) и имоголита (Б) в почвах на вулканических отложениях.

Имоголит в почвах был впервые описан в 1962 году японскими исследователями Йошинага и Аомине. В почвах он образует скопления волокнистых нитевидных частиц (рис.2.11.Б), каждая из которых представляет собой трубку диаметром до 2 нм и диаметром – до нескольких микрометров. Так же как и в частицах аллофанов, внешняя часть стенок трубки сложена алюмогидроксильными октаэдрами, на внутренней стороне часть гидроксильных групп замещена группами O_3SiOH таким образом, что формируется несовершенная тетраэдрическая сетка (рис.2.12.). Внутри таких трубок могут находиться молекулы воды (Schultze, 2002).

В 70-ых годах в отечественную почвенно-минералогическую литературу Э.А.Корнблум (Корнблум и др., 1976, 1977) ввел понятие и термин «*аллофаноиды*» для обозначения сильно выветрелых частиц глинистых минералов, преимущественно хлоритов и монтмориллонитов. Аллофаноиды присутствуют в составе илстых фракций степных почв на лессовидных суглинках, преимущественно в верхних горизонтах, и, также как и аллофаны, растворяются в щелочной вытяжке при обработке илстых фракций по методу Хашимото и Джексона.



Сорбционные характеристики. Малые размеры частиц и возможность участия внутренних поверхностей в химических реакциях приводит к тому,

что аллофаны и имоголит характеризуются большими величинами удельной поверхности, приближающимися к $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ минерала.

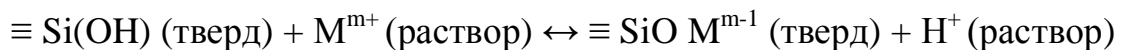
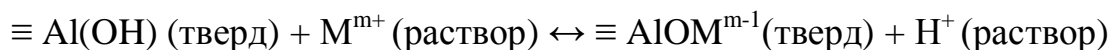
Как указывалось выше, аллофаны и имоголит могут иметь небольшой постоянный отрицательный заряд, возникающий за счет изоморфного замещения Si на Al в тетраэдрах и компенсированный находящимися на поверхности катионами.

Аллофаны и имоголит, входящие в состав твердой фазы почвы, являются одним из источников зависящего от pH заряда и зависящей от pH кислотности в соответствии с реакциями протонирования и депротонирования, которые проходят на алюмоиольных и силаноиольных группах и сопровождаются изменением заряда поверхности частиц:



Протонированная силаноиольная группа обладает более сильнокислотными свойствами по сравнению с протонированной алюмоиольной группой, последняя на поверхности почвенных частиц может иметь как положительный, так и отрицательный заряд. Силаноиольная группа на поверхности почвенных частиц обычно или нейтральна или отрицательно заряжена.

На тех же поверхностных группах может происходить поглощение катионов, в том числе и тяжелых металлов, с образованием соответствующих поверхностных комплексов по схеме:



На алюмоиольных и силаноиольных группах может осуществляться также поглощение анионов органических кислот L по типу лигандного обмена, например по схеме:



Происхождение. Аллофаны и имоголит чаще всего являются прямым продуктом выветривания и почвообразования и синтезируются из растворов

с высокими концентрациями Si и Al. Необходимые концентрации этих элементов свойственны главным образом почвам на свежих вулканических отложениях (пеплах и лавах) среднего и основного состава, содержащих быстро выветривающееся вулканическое стекло.

Возможно образование аллофанов и имоголита также в почвах на других породах, например в иллювиальных горизонтах иллювиально-железистых подзолов на почвообразующих породах различного состава, где повышенные концентрации Si и Al возникают за счет поступления веществ из вышележащих горизонтов.

Влияние на почвенные свойства. Преобладание аллофанов и имоголита в составе тонкодисперсных фракций почв придает им ряд специфических физических и химических свойств. Среди физических свойств следует отметить хорошую оструктуренность, низкие значения плотности, высокую порозность и соответственно – высокую водоудерживающую способность.

Такие характеристики объясняются тем, что частицы аллофанов и имоголита легко агрегируются при тех значениях pH, которые наблюдаются в почвах с преобладанием этих минералов, а также наличием не только межагрегатных и внутриагрегатных пор, но и пустот внутри минеральных частиц, в которых может присутствовать молекулярная вода.

При повышенном содержании аллофанов и имоголита в составе тонких фракций почвы характеризуются низкими значениями стандартной и эффективной ЕКО, что в сочетании с промывным водным режимом может привести к недостаточной обеспеченности растений калием, кальцием, магнием и другими элементами питания в катионной форме. Еще одна проблема использования таких почв в земледелии является дефицит доступного для растений фосфора, поскольку освобождающийся при разложении растительных остатков и вносимый с удобрениями фосфат-ион прочно поглощается алюмогидроксидными группами с образованием поверхностных внутрисферных комплексов.

Почвы с преобладанием аллофанов и имоголита характеризуются высокими значениями дифференциальной ЕКО и зависимой от рН кислотности, т.к. находящиеся на поверхности частиц алюминольные и силанольные группы способны к реакциям протонирования-депротонирования в зависимости от рН почвенного раствора. При низких значениях рН эти почвы способны к сорбции анионов, что также способствует дефициту доступных для растений соединений Р.

3.2. Группа минералов гидроксидов Al и Fe

Гидроксиды Al и Fe в почвах и почвообразующих породах представлены многими индивидуальными минеральными видами, в данном разделе рассматриваются только те из них, которые чаще всего встречаются в почвах. Из минералов гидроксидов Al наибольшее распространение в почвах имеет гиббсит, реже встречается бемит. Возможно, что в почвах часто присутствует также аморфный гидроксид Al, представленный, видимо, гидроксополимерами, однако его выделение из почвы в качестве самостоятельной фазы и детальное изучение как индивидуального минерала пока не представляется практически возможным.

Из минералов гидроксидов Fe будут рассмотрены следующие минералы: гетит, лепидокрокит и ферригидрит. Хотя в почвах бореального пояса эти минералы в составе тонких фракций обычно не бывают преобладающим компонентом, они, даже при невысоком содержании, могут оказывать большое влияние на почвенные свойства и поэтому заслуживают детального рассмотрения.

Строение кристаллической решетки и морфология частиц. *Гиббсит* (синоним – *гидраргиллит*) имеет формулу $Al(OH)_3$ и слоистое строение. Кристаллическая решетка состоит из накладывающихся друг на друга слоев октаэдров, заполненных на $2/3$ алюминием по диоктаэдрическому закону. Все вершины октаэдров заняты гидроксильными группами, половина кото-

рых ориентирована перпендикулярно плоскости слоя, а вторая половина – в направлении незаполненных Al октаэдров (рис. 2.13 А). Между водородами гидроксильных групп (перпендикулярно ориентированных) одного слоя октаэдров и кислородами гидроксильных групп (наклонно ориентированных) соседнего слоя октаэдров формируются прочные водородные связи.

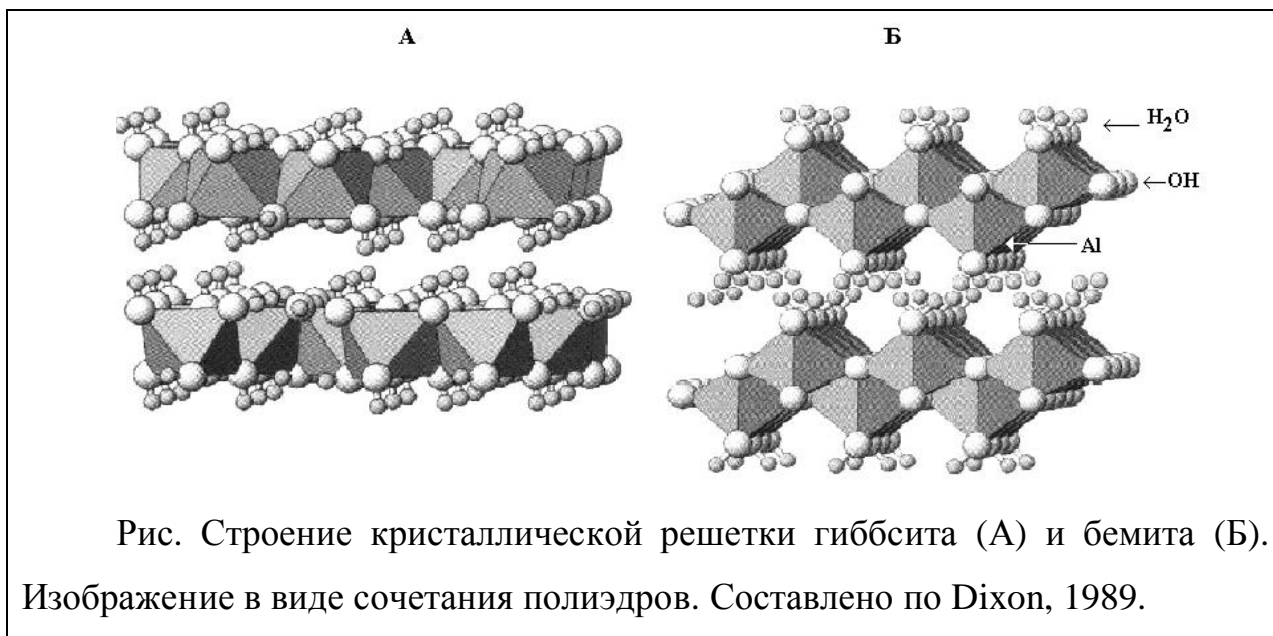
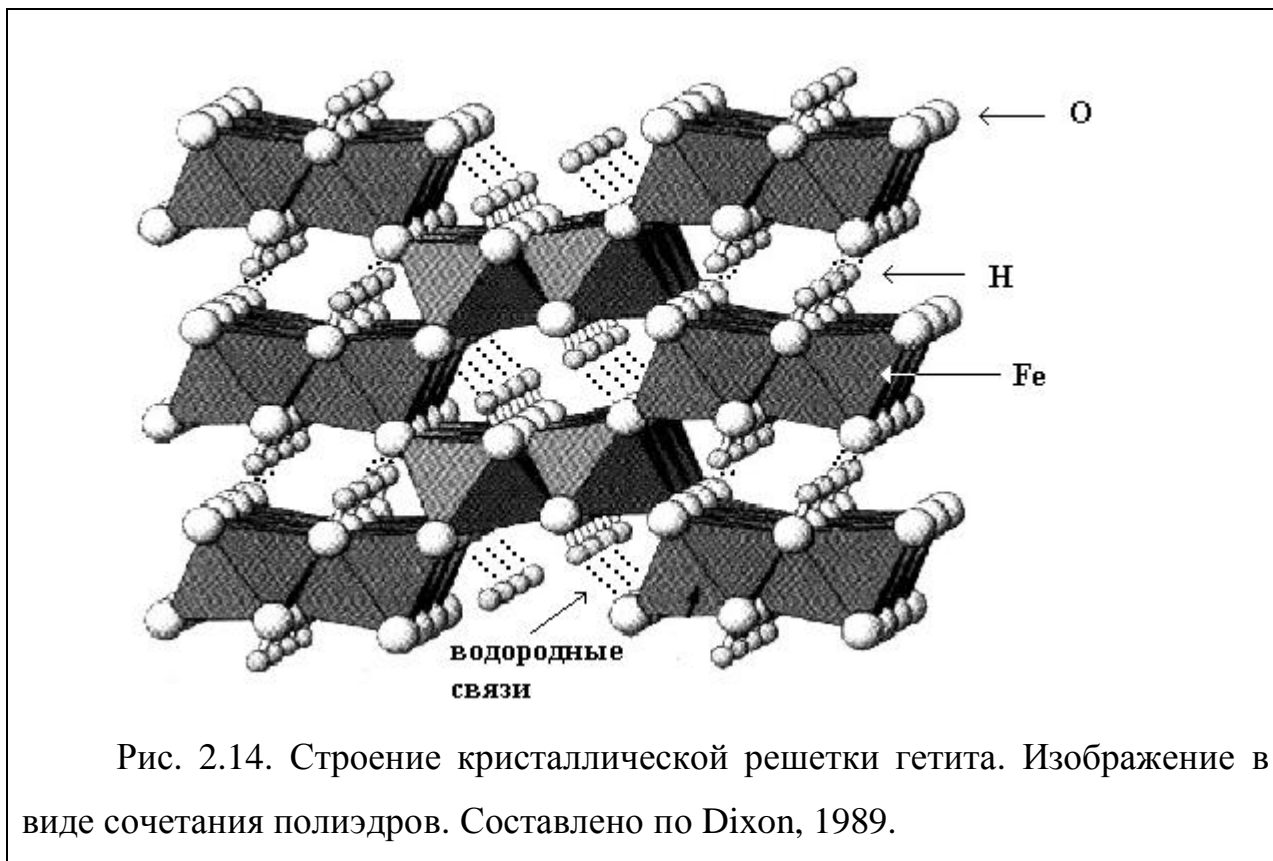


Рис. Строение кристаллической решетки гиббсита (А) и бемита (Б). Изображение в виде сочетания полиэдров. Составлено по Dixon, 1989.

На электронно-микроскопических снимках гиббсит обычно представлен правильными гексагональными частицами или неправильной формы пластинами. *Бёмит* имеет формулу $AlO(OH)$. В отличие от гиббсита, у бёмита только половина вершин октаэдров занято гидроксильными группами, в остальных находятся ионы кислорода. Кристаллическая решетка состоит из двоянных зигзагообразных цепочек октаэдров, в пределах которых каждый октаэдр имеет с соседними 2 общих ребра, причем в пределах каждой двоянной цепочки в вершинах этих общих ребер находится кислород (рис.13.Б). Между соседними цепочками формируются прочные водородные связи.

Гетум имеет химическую формулу $\alpha\text{-FeO(OH)}$. Ионы Fe^{3+} находятся в шестерной координации, но занимают только половину возможных октаэдрических позиций. В вершинах октаэдров находятся ионы кислорода и гидроксильные группы. Занятые Fe^{3+} октаэдры образуют двоянные цепочки, вытянутые вдоль оси c , между которыми находятся двоянные цепочки пу-

стых октаэдров, в результате чего формируются туннелеобразные пустоты (рис.2.14). На электронных микрофотографиях гетит обычно представлен вытянутыми игольчатыми частицами или скоплениями очень мелких частиц неправильной формы.



Лепидокрокит является еще одной полиморфной модификацией минерала с формулой $\gamma\text{-FeOOH}$. В вершинах октаэдров также находится кислород и гидроксильные группы, а октаэдры формируют зигзагообразные слоистые структуры, в пределах которых октаэдры сочленяются через общие ребра с кислородами в вершинах, и между которыми формируются водородные связи (рис.2.15). На электронных микрофотографиях лепидокрокит представлен, чаще всего, вытянутыми вдоль оси *c* уплощенными частицами с зазубренными краями.

Ферригидрит имеет приблизительную формулу $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и является плохо окристаллизованным минералом, представленным агрегатами сферических частиц диаметром от 2 до 6 нм.

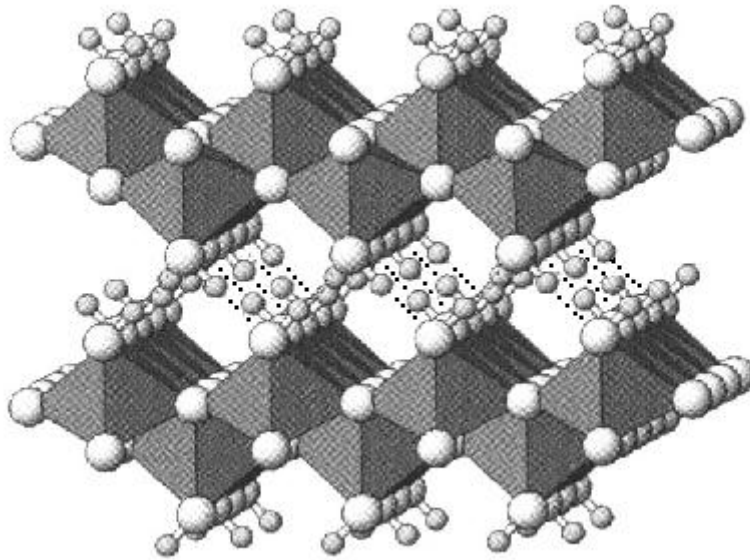


Рис. 2.15. Строение кристаллической решетки лепидокрокита. Изображение в виде сочетания полиэдров. Условные обозначения такие же, как на рис. 2.14. Составлено по Dixon, 1989.

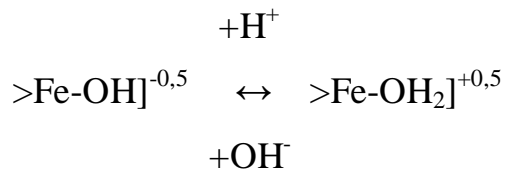
Сорбционные характеристики. Полученный в условиях лабораторного опыта плохо окристаллизованный гидроксид Al характеризуется величиной удельной поверхности порядка $600 \text{ м}^2/\text{г}$; находящийся в составе твердой фазы почвы гиббсит имеет удельную поверхность на порядок меньшую. Гетеровалентный изоморфизм гидроксидам Al не свойственен, поэтому они не являются носителями постоянного заряда. На поверхности частиц гидроксидов Al находятся гидроксильные группы, которые представляют собой источник зависимой от pH ЕКО и зависимой от pH кислотности. Реакции идут по той же схеме, как и на алюмоиольных группах на поверхности частиц аллофанов:



Точка нулевого заряда (ТНЗ) гиббсита соответствует величине pH от 9,5 до 10, аморфного гидроксида Al – 8,5 и ниже. Если на поверхности частиц происходит специфическая адсорбция органических или минеральных ани-

онов, формирующих внутрисферные комплексы, значения ТНЗ могут существенно понижаться.

Минералы гидроксидов Fe также характеризуются широко варьирующими значениями удельной поверхности – в зависимости от степени дисперсности и окристаллизованности частиц эта величина может изменяться от 100 до 700 м²/г и более. Подобно минералам гидроксидов Al гидроксиды Fe являются одним из источников зависимой от pH ЕКО и зависимой от pH кислотности, возникновение которых связано с наличием на поверхности частиц гидроксильных групп, реакция с протоном и OH-группами сопровождается изменением заряда частицы и идет по схеме:



Точка нулевого заряда гидроксидов Fe варьирует в пределах от 7 до 9.

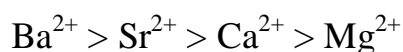
Происхождение. Гиббсит и некоторые минералы гидроксидов Fe большая часть исследователей рассматривает как конечные продукты интенсивного и длительного выветривания алюмосиликатов, протекавшего в течение миллионов лет на геологически стабильных поверхностях в условиях экваториального климата при высоких температурах и повышенной влажности. Во внетропических регионах наличие гиббсита в современных почвах объясняется обычно присутствием материала древних кор выветривания в составе почвообразующих пород.

Гетит и лепидокрокит в составе почв и почвообразующих пород так же, как и гидроксиды Al, чаще всего являются прямыми продуктами выветривания минералов. Их образованию способствует то обстоятельство, что в магматических минералах железо чаще всего представлено двухвалентным ионом; выветривание в окислительной обстановке приводит к окислению Fe²⁺ до Fe³⁺ и нарушению электростатического равновесия в решетке. В результате часть Fe освобождается из решетки, и ион Fe³⁺ вступает в реакцию гидролиза с образованием гидроксидов и оксигидроксидов.

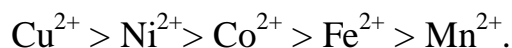
Ферригидрит рассматривается как продукт быстрого окисления Fe^{2+} в присутствии органического вещества т.к. органические лиганды препятствуют кристаллизации гетита и (или) лепидокрокита. Другая точка зрения связывает формирование ферригидрита в почвах с условиями кислой реакции, которая способствует сохранению слабой упорядоченности структуры железистых гидроксидов.

Влияние на почвенные свойства. Как было отмечено выше, минералы гидроксидов Al и Fe обладают весьма специфическими сорбционными свойствами, являясь одним из источников зависимой от рН ЕКО и зависимой от рН кислотности благодаря наличию на поверхности частиц ОН-групп, которые могут быть акцепторами или донорами протонов в зависимости от рН окружающего раствора. При низких значениях рН эти минералы имеют высокий положительный поверхностный заряд и характеризуются способностью к поглощению анионов, а при высоких значениях рН они имеют высокий отрицательный заряд и обладают значительной емкостью катионного обмена.

Способность минералов гидроксидов Al и Fe к поглощению катионов и анионов из раствора зависит не только от величины рН, но и от природы самого иона. Известно, что для щелочных и щелочноземельных катионов при прочих равных условиях количество адсорбированного иона возрастает с увеличением ионного радиуса:



Для переходных металлов эта величина убывает в ряду:



Из перечисленных переходных металлов наибольшей прочностью связи с гидроксидами Fe и Al характеризуются ионы Cu^{2+} , формирующие на поверхности частиц гидроксидов прочные внутрисферные комплексы. Поглощение металлов поверхностью гидроксидов обычно сопровождается вытеснением в раствор протона и соответственно – подкислением среды.

На адсорбцию анионов поверхностью гидроксидов Fe и Al тоже влияет не только величина pH, но и степень сродства аниона с поверхностью гидроксида. Известно, что наиболее устойчивые внутрисферные биядерные поверхностные комплексы дают такие анионы, как фосфаты, арсенаты, селенаты и некоторые другие. Поэтому почвы с высоким содержанием гидроксидов Fe и Al как правило обеднены доступными формами фосфора – этого важнейшего элемента питания. Прочное закрепление на поверхности гидроксидов Fe и Al фторид-иона, а также арсенатов и селенатов, особенно в условиях кислой среды, может препятствовать попаданию этих компонентов в грунтовые воды и пищевые цепи.

Анионы Cl^- и NO_3^- характеризуются наименьшим сродством с поверхностью гидроксидов и дают на поверхности частиц гидроксидов преимущественно внешнесферные комплексы. Сульфат-ион занимает в этом отношении промежуточное положение. Анионы многих неспецифических органических кислот, а также гуминовых и фульвокислот, также могут адсорбироваться на частицах гидроксидов Fe и Al, давая поверхностные комплексы различной устойчивости и таким образом оказывая влияние на глобальный цикл углерода.

Поглощение и минеральных, и органических анионов обычно протекает по типу лигандного обмена на OH-группу и в этом случае сопровождается подщелачиванием среды. Гидроксиды Fe и Al оказывают большое влияние на физические свойства почвы. Наряду с органическим веществом, они являются важными факторами структурообразования и при высоком содержании в почве могут обеспечивать формирование «пескообразной» структуры даже при тяжелом гранулометрическом составе почвы.

4. Выветривание минералов – один из главных процессов почвообразования

4.1. Общие представления о процессах выветривания.

Главные факторы выветривания.

Типы реакций, происходящих при выветривании минералов.

В условиях биосферы горные породы различного происхождения оказываются термодинамически нестабильными, т.к. они сформировались в других условиях температуры и давления и при другом составе жидкой и газовой фаз. Поэтому при выходе пород на дневную поверхность начинается процесс преобразования минералов, слагающих горные породы, в более термодинамически устойчивые продукты. Этот процесс называется **выветриванием**.

Одновременно на поверхности породы поселяются микроорганизмы и другие представители биоты, начинается процесс **почвообразования**, и выветривание минералов становится важнейшей составной частью процесса почвообразования.

Когда на дневную поверхность выходят плотные породы, начинается их растрескивание и дезинтеграция под действием атмосферных факторов, прежде всего – под влиянием процессов увлажнения-высыхания и промерзания-оттаивания в циклах различных рангов – суточного, сезонного, многолетнего. Эти процессы обычно определяют как **физическое выветривание**. В результате плотные породы преобразуются в пористый рыхлый полидисперсный материал, удельная поверхность которого на много порядков превышает удельную поверхность исходной плотной породы.

При выходе на поверхность рыхлых пород (песков, суглинков, глин и других) процессы дезинтеграции слагающих их частиц также происходят, но роль их существенно меньше, чем в случае с плотными породами, поскольку

рыхлые породы сами являются продуктами дезинтеграции и переотложения материала плотных изверженных пород.

Наиболее сильные изменения исходных пород происходят в результате **химического выветривания**, которое осуществляется под влиянием химических агентов – воды, кислорода, углекислого газа, органических соединений, живых организмов. Химическое выветривание, также как и физическое, преобразует породы любого генезиса и состава, но в целом в большей мере изменяет магматические и метаморфические породы, чем рыхлые осадочные породы, которые уже вовлекались в циклы выветривания (иногда многократно) и обычно являются его продуктами.

В процессах химического выветривания минералов огромную роль играет почвенная **биота**. Функционирование биоты влияет на концентрацию кислорода и диоксида углерода в почвенном воздухе и в почвенном растворе и определяет содержание в растворе различных органических соединений. Продукты метаболизма многих бактерий и грибов представлены органическими кислотами, а также бактериальными слизями. Наибольшее растворяющее действие на минералы оказывают образуемые многими бактериями и почвенными грибами кислоты: щавелевая, лимонная, уксусная, масляная, пропионовая, янтарная, фумаровая, молочная, глюконовая, 2-кетоглюконовая, уроновая и другие. Именно органические кислоты представляют собой источник и **протонов**, и способных к комплексообразованию **органических лигандов – основных факторов растворения и трансформации минералов**. Бактериальные слизи представляют собой полисахариды, содержащие уроновые кислоты. Находящиеся в их составе карбоксильные и фенольные группы способны давать прочные связи с рядом элементов кристаллических решеток минералов и таким образом – способствовать их растворению.

Большая роль в растворении минералов принадлежит также корневым выделениям высших растений, которые могут иметь кислотную или основ-

ную природу в зависимости от соотношения элементов питания, поглощенных в катионной и анионной формах.

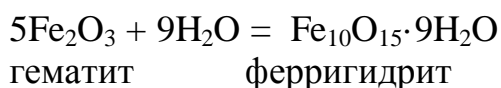
Химическое выветривание минералов было бы невозможно без присутствия в биосфере **воды** – важнейшего агента выветривания. Вода является химически активным веществом, она обеспечивает возможность растворения минералов, а также возможность реакций гидратации и гидролиза компонентов кристаллических решеток минералов на поверхности минеральных частиц и в растворе. Вода играет также огромную транспортную роль, выводя продукты выветривания из сферы реакции и перенося их на различные расстояния, обеспечивая, таким образом, осуществление большого геологического круговорота химических элементов.

Большое значение в процессах выветривания имеет присутствие в составе почвенного воздуха и почвенного раствора **кислорода** – основного акцептора электронов и основного агента окислительных реакций. В кристаллических решетках большинства минералов изверженных пород Fe находится в двухвалентном состоянии. При контакте с атмосферой оно окисляется до Fe^{3+} , что может приводить к нарушению электростатического равновесия и разрушению решетки.

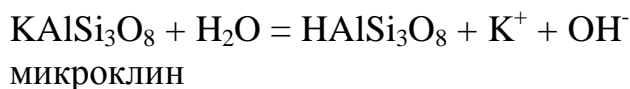
В процессе выветривания окислению подвергается не только двухвалентное Fe, но и другие ионы с переменной валентностью, в частности – марганец.

Химическое выветривание происходит при участии огромного количества одновременно протекающих реакций которые условно можно разделить на следующие группы:

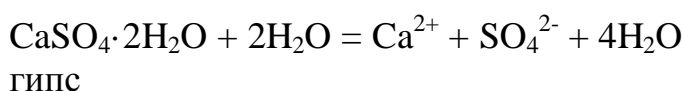
1. Реакции **гидратации** – присоединение молекул воды к исходному минералу; примером такой реакции является образование ферригидрита по оксиду железа – гематиту:



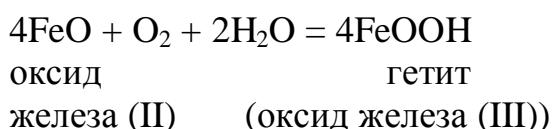
2. Реакции **гидролиза**, при которой происходит диссоциация воды, и образовавшийся протон вытесняет ионы металла из кристаллической решетки минерала; примером такой реакции является взаимодействие микроклина с водой с образованием в твердой фазе остаточного продукта алюмосиликатного состава и ионов K^+ и OH^- в растворе:



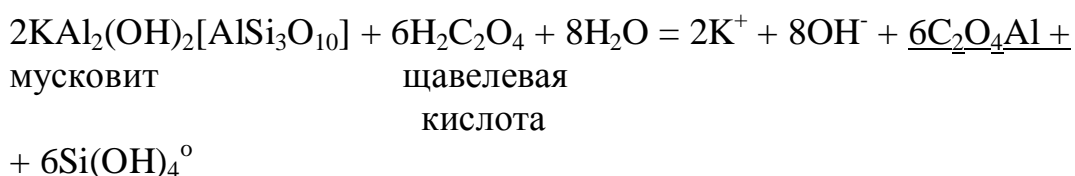
3. Реакция **растворения** минералов, при которой все компоненты кристаллической решетки переходят в раствор в форме соответствующих ионов; примером может быть процесс растворения гипса:



4. Реакции **окисления**, при которой кислород играет роль акцептора электронов, донором электронов при этом являются ионы с переменной валентностью, чаще всего – железо; примером реакции окисления может быть образование гетита по оксиду закисного Fe^{2+} :



5. Реакции **комплексообразования**, примером которой может быть взаимодействие мусковита с щавелевой кислотой в водной среде с образование бидентатного комплекса Al с анионом щавелевой кислоты:



Каждая из указанных групп может быть представлена большим количеством конкретных реакций, которые в почвах протекают одновременно и в тесном взаимодействии друг с другом. Определенные комбинации указанных реакций формируют два широко распространенных процесса преобразования минералов более высокого ранга – трансформационные изменения слоистых

силикатов и растворение минералов. Эти процессы более подробно рассмотрены в следующем разделе настоящей главы.

4.2. Трансформационные изменения слоистых силикатов и растворение минералов – основные процессы химического выветривания минералов.

4.2.1. Трансформационные изменения слоистых силикатов

При **трансформационных изменениях** слоистые силикаты сохраняют свою окристаллизованность и принадлежность к подклассу слоистых силикатов, хотя химический состав и величина заряда кристаллической решетки могут существенно изменяться. В почвах наиболее широко распространены три случая трансформационных изменений слоистых силикатов.

1. Трансформация в ряду: **слюды** → **иллиты** → **вермикулиты** → **бейделлиты** (минералы монтмориллонитовой группы с зарядом в тетраэдрах). Главные механизмы трансформационных изменений в этом ряду – это снижение постоянного отрицательного заряда трехслойного пакета и замещение межпакетного калия гидратированными катионами окружающего раствора. Механизм снижения заряда изучен в недостаточной степени, но можно предполагать, что в условиях кислой среды он заключается в протонировании решеточных кислорода «дефектных» тетраэдров, в которых имеет место замещение Si на Al.

Иногда в качестве конечного члена этого трансформационного ряда фигурирует каолинит, однако его присутствие в данном ряду проблематично. Пока еще нет достаточных экспериментальных доказательств того, что в условиях почвообразования возможно формирование каолинита из трехслойных силикатов именно трансформационным путем, а не за счет полного растворения трехслойных минералов с последующим синтезом каолинита из раствора.

2. Трансформационный ряд, который можно рассматривать как обратный первому: **вермикулиты (и наиболее высокозарядные минералы монтмориллонитовой группы) → иллиты**. Этот ряд реализуется, когда в почвенном растворе повышается концентрация калия, и он фиксируется, т.е. необменно поглощается высокозарядными лабильными минералами. В результате в составе твердой фазе почвы появляются вторичные почвенные иллиты; процесс их образования называется **иллитизацией**. Механизм повышения заряда, которое при этом должно происходить, изучен недостаточно.

3. Трансформационный ряд **вермикулиты и минералы монтмориллонитовой группы → почвенные хлориты**. Как уже было отмечено в разделе 2.5.6, почвенные хлориты чаще всего образуются за счет внедрения моногидроксикомплексов $Al(OH)^{2+}$ и $Al(OH)_2^+$ в межpacketные промежутки лабильных глинистых минералов с их последующей полимеризацией. Другими путями образования этих минералов может быть частичное растворение добавочного октаэдрического слоя унаследованных от породы хлоритов, а также переход Al из тетраэдрических позиций в межpacketные промежутки вследствие протонирования «дефектных» тетраэдров в кристаллических решетках иллитов и вермикулитов в условиях кислой среды.

Отметим еще раз, что понятие и термин «трансформационные изменения» и представления о механизмах этих изменений применяются только в отношении минералов подкласса слоистых силикатов.

4.2.2. Растворение минералов.

Все минералы, присутствующие в составе материнских пород, в условиях почвообразования в той или иной мере подвергаются процессу **растворения**, которое может осуществляться конгруентно или инконгруентно.

При **конгруентном** растворении все компоненты кристаллических решеток переходят в раствор в тех пропорциях, в которых они содержатся в исходном минерале. Конгруентному растворению подвергаются преимуще-

ственно относительно быстро растворяющиеся минералы – карбонаты, гипс и минералы легкорастворимых солей.

Остальные минералы, в том числе и силикаты, преобладающие в составе твердой фазы почвы, растворяются медленно и, как правило, **инконгруентно**. Это значит, что определенные компоненты кристаллических решеток переходят в раствор с большей скоростью, чем другие компоненты. Поэтому *in situ* накапливаются остаточные продукты, отличающиеся по составу от исходных минералов.

В соответствии с современными представлениями о процессах растворения минералов (Stumm, 1992) основным механизмом растворения является образование на поверхности частиц минералов комплексных соединений, которые образуются при присоединении протона к поверхностным гидроксильным группам или при замещении этих групп органическими и некоторыми минеральными лигандами. Особенно большая роль в растворении минералов принадлежит лигандам, способным давать с металлами моноядерные полидентатные комплексы.

В результате ионы металла, которые в исходном минерале были координированы с гидроксильными группами (или с ионами кислорода), оказываются координированными с молекулами воды (в условиях кислой реакции) или с органическими и некоторыми минеральными лигандами. Образование поверхностных комплексов поляризует и ослабляет связи ионов металлов, находящихся вблизи поверхности, с кислородом и другими ионами в кристаллической решетке

Следующей стадией, которая и является собственно процессом растворения, является отрыв образовавшихся поверхностных комплексов и переход ионов металлов из кристаллической решетки в раствор в окружении молекул воды или органических (или минеральных) лигандов. Эта стадия в схематической форме изображена на рис. 4.1– на рисунке показано, как с поверхности гидроксида Al в раствор переходят аквакомплексы Al и комплексы Al с F⁻. Эта стадия и лимитирует скорость процесса растворения, который

для большинства минералов класса силикатов происходит крайне медленно. Именно из-за очень низкой скорости растворения такие минералы, как кварц, полевые шпаты и ряд других силикатов могут сохраняться в почвах в течение многих тысяч лет, несмотря на то, что в условиях земной коры они являются термодинамически неустойчивыми.

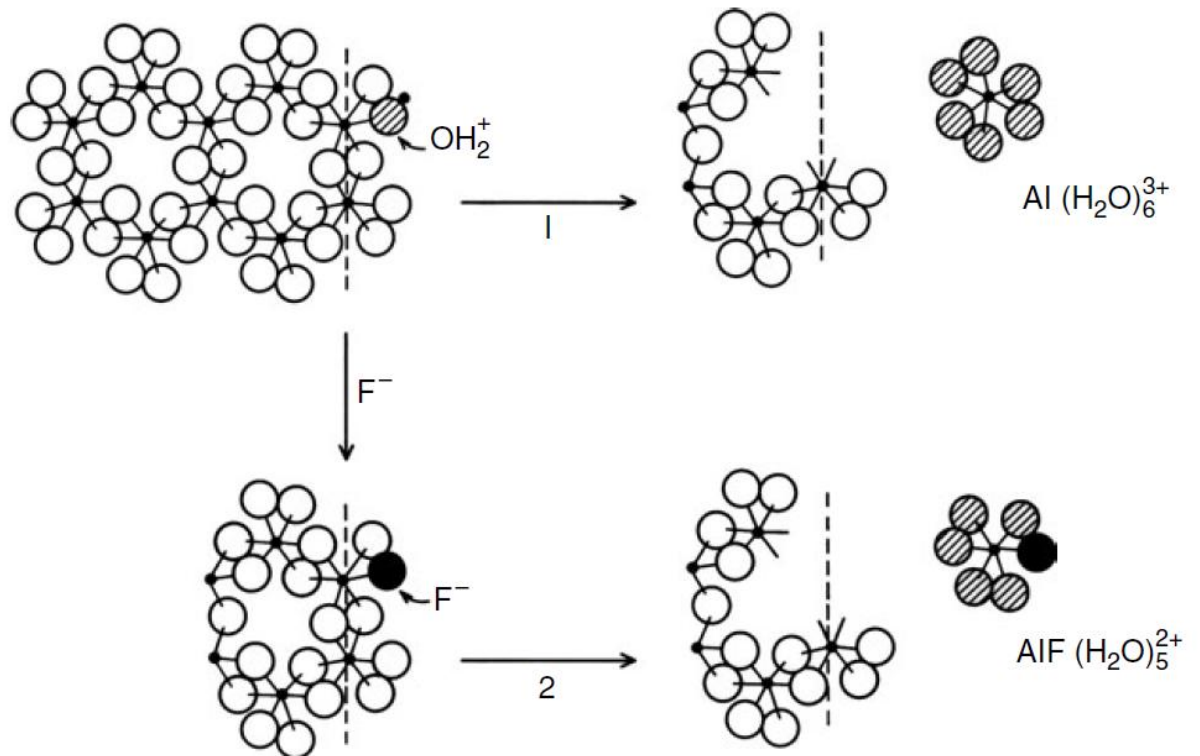


Рис. 4.1. Переход в раствор аквакомплекса Al (1) и комплекса Al с F с поверхности гидроксида Al.

Последовательность выхода химических элементов из кристаллической решетки в раствор определяется, прежде всего, типом химической связи, которая удерживает эти элементы в решетке, а также миграционной способностью элементов в данных почвенно-геохимических условиях.

Значительная часть силикатов в составе твердой фазы почвы по своей природе **гетеродесмичны**: в их кристаллических решетках между ионами действуют различные типы химических связей – ковалентная, ионная, водородная, Ван-дер-Ваальса. Доля менее прочной ионной и более прочной ковалентной связи между ионами в кристаллической решетке определяется раз-

ницей в величинах электроотрицательности между соответствующих атомами, и ковалентный характер связи возрастает по мере того, как увеличивается сходство атомов в способности присоединять электроны.

Водородные связи осуществляются между водородом (уже входящим в какую-либо молекулу) и другим электроотрицательным атомом (фтор, кислород, азот). Это связь довольно слабая, но она очень важна для образования кристаллических структур кислородных соединений, в том числе слоистых силикатов.

Наконец, слабые электростатические взаимодействия между остаточными зарядами в молекулах образуют Ван-дер-Ваальсовы связи. Они обусловлены формированием диполей, несимметричных молекул, поляризационных (мгновенных) диполей, вибрационных диполей. Обычно эти связи затушевываются более сильными ионными или ковалентными связями, но могут обуславливать особые свойства некоторых веществ. В действительности, границы между разными типами связей часто размыты.

В кристаллических решетках силикатов наиболее прочная, частично ковалентная, частично ионная связь существует в тетраэдрах между ионами Si и O. Менее прочные, главным образом ионные, силы удерживают в решетке элементы первой и второй групп. Поэтому растворение минералов начинается обычно с выхода из решетки щелочных и щелочноземельных катионов.

Связи Al-O в тетраэдрах менее прочны, поскольку они более ионные, чем связи Si-O; поэтому при растворении в среде, обеспечивающей возможность миграции Al, наблюдается его преимущественный по сравнению с Si переход в раствор и остаточное накопление Si в виде рентгеноаморфного минерала – опала. Переходу Al и Fe в раствор способствует кислая реакция среды и наличие в растворе органических кислот с высокой комплексообразующей способностью, включая фульвокислоты.

Когда условия среды не способствуют переходу Al и Fe в раствор, наблюдается **десиликация** – преимущественный вынос Si и остаточное

накопление соединений Al и Fe, главным образом в форме гидроксидов (гиббсита, гетита и других).

Изложенные представления о процессах трансформационных изменений и растворения минералов класса силикатов относятся только к почвам и продуктам выветривания, находящимся в условиях промывного водного режима.

4.2.3. Синтез минералов

Как было показано в предыдущем разделе, при инконгруентном растворении силикатов в условиях промывного режима происходит вынос щелочных и щелочноземельных катионов. В результате в составе твердой фазы и в составе почвенного раствора относительно накапливаются Si и Al. При определенной активности соединений этих элементов в почвенных растворах возможен синтез минералов, которые в этом случае относят к новообразованным.

Синтез минералов - это процесс их осаждения из почвенного раствора, который может сопровождаться или не сопровождаться кристаллизацией осадка с образованием соответственно окристаллизованных или аморфных соединений.

В почвах тропических и субтропических областей возможен и многократно экспериментально показан синтез в процессе выветривания и почвообразования собственно глинистых минералов, т.е. тонкодисперсных слоистых силикатов. Факторами, способствующими синтезу, являются слабокислая и нейтральная среда, отсутствие в растворе лигандов, способных давать прочные комплексные соединения с Al и достаточно высокая активность ионов, входящих в кристаллическую решетку минералов. Последний фактор, как правило, обеспечивается при достаточно интенсивном выветривании пород среднего и основного состава.

При повышенной активности в растворе H_4SiO_4 синтезируются преимущественно трехслойные силикаты, при недостатке кремния и повышен-

ной активности гидроксономеров Al синтезируются двухслойные силикаты – каолинит и галлуазит. Высокая активность H_4SiO_4 и Mg^{2+} благоприятствуют синтезу триоктаэдрических трехслойных минералов, а высокая активность ионов K^+ – синтезу иллита.

На рис. 4.2. приведена сделанная на сканирующем электронном микроскопе фотография продуктов выветривания гранита из южной Калифорнии. На левом рисунке видно зерно выветрелого калиевого полевого шпата (K-spar), которое находится в окружении вермикулита (Vm) и монтмориллонита (Sm). На правом рисунке зерна слюды (M) и кварца (Q) находятся в окружении монтмориллонита (Sm). Можно предполагать, что трехслойные глинистые минералы являются продуктами синтеза из растворов.

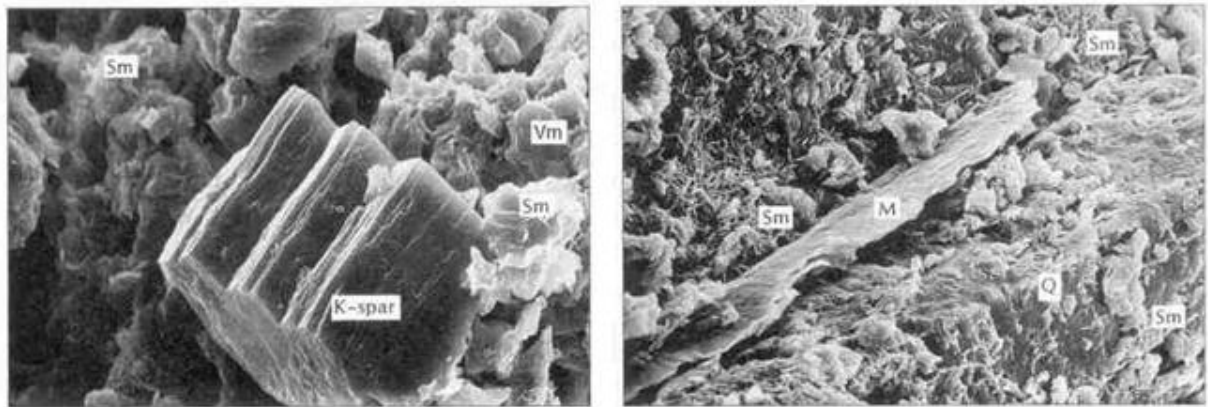


Рис. 4.2. Продукты выветривания гранита из Южной Калифорнии (фотография взята из учебника N.C.Brady “The Nature and Properties of Soils”, 1990), пояснения в тексте

Анализ массового материала по минералогическому составу илистых фракций почв бореального пояса позволяет заключить, что в почвах внетропических регионов синтез собственно глинистых минералов, т.е. тонкодисперсных слоистых силикатов или вообще не происходит или имеет крайне ограниченное распространение. Этот вывод сделан на основании сходства рентген-дифракционных спектров илистых фракций горизонтов B_t текстурно-дифференцированных почв, и горизонтов B_m бурых лесных почв, в которых теоретически предполагалась возможность синтеза глинистых минералов, с рентгеновскими спектрами илистых фракций почвообразующих пород

тех же профилей (Соколова и др., 2005). Трудно предположить, чтобы в процессе почвообразования из растворов синтезировались бы такие же минералы, как в породе, с такими же кристаллохимическими характеристиками и примерно в тех же пропорциях.

В то же время, в некоторых почвах внетропических областей в определенных горизонтах наблюдается синтез, т.е. осаждение из почвенного раствора, рентгеноаморфных и плохо окристаллизованных продуктов типа аллофанов, протоимоголитового комплекса и имоголита, т.е. синтез глинистого материала в широком смысле слова. Исследования, проведенные в последние десятилетия, показали, что эти аморфные и слабо окристаллизованные минералы образуются в иллювиальных горизонтах подзолов, подбуров, в горизонтах В бурых лесных почв и в других почвенных типах, причем их образованию способствует богатство исходной породы легковыветривающимися минералами.

При выветривании этих минералов в условиях кислой реакции и промывного водного режима освобождающиеся щелочные и щелочноземельные катионы выносятся, а остающиеся в растворе способные к полимеризации молекулы H_4SiO_4 и гидроксокомплексы Al соосаждаются, формируя аллофаноподобные рентгеноаморфные минералы и имоголит. Образование имоголита можно представить себе следующим образом. Вначале за счет полимеризации гидроксокомплексов Al в растворе формируются фрагменты октаэдрической сетки, к которой присоединяются кремнекислородные тетраэдры, формирующие участки тетраэдрической сетки. В некоторой части тетраэдров Si может быть замещен Al, и возникающий в этом случае отрицательный заряд компенсируется поглощенными катионами.

4.3. Ряд минералов по устойчивости к выветриванию

Одним из факторов нестабильности минералов изверженных пород к выветриванию является разница температур между дневной поверхностью и температурой кристаллизации минералов из расплавленной магмы. Поэтому

ряд термодинамической устойчивости этих минералов в целом является обратным рядом минералов, построенному по убыванию температуры кристаллизации этих минералов из магмы и известному как ряд Боуэна.

Эта общая закономерность была выявлена в 1938 году Голдишем, и в схематической форме выглядит следующим образом (составлено по Essington, 2004):

Наибольшее содержание оснований	Наименее устойчивы к выветриванию	Темноцветные минералы	Светлоокрашенные минералы	Кристаллизуются первыми
		Оливин Авгит Роговые обманки Биотит	Са-плагиоклазы Са, Na-плагиоклазы Na, Са-плагиоклазы Na-плагиоклазы Калиевые полевые шпаты Мусковит Кварц	
Наименьшее содержание оснований	Наиболее устойчивы к выветриванию			Кристаллизуются последними

Из схемы видно, что из минералов изверженных пород наименее устойчивыми в земной коре являются оливин и Са-плагиоклазы, т.е. минералы, кристаллизующиеся из магмы при наиболее высокой температуре и в максимальной степени обогащенные основаниями. Из темноцветных железисто-магнезиальных минералов пироксены более устойчивы, чем оливин, и еще более стабильны амфиболы и биотит. Из светлоокрашенных минералов устойчивость к выветриванию в соответствии с понижением температуры кристаллизации из магмы возрастает в ряду: Са-Na-плагиоклазы < Na-Са-плагиоклазы < калиевые полевые шпаты < мусковит < кварц. В том же ряду в минералах снижается содержание оснований вплоть до их полного отсутствия в кварце.

Из глинистых минералов наиболее термодинамически устойчивым является каолинит, ему несколько уступают минералы группы почвенных хло-

ритов, далее следуют диоктаэдрические минералы группы монтмориллонита, диоктаэдрические вермикулиты и диоктаэдрические иллиты. Все диоктаэдрические глинистые минералы являются значительно более стабильными по сравнению с триоктаэдрическими структурами, среди которых устойчивость возрастает в ряду: триоктаэдрические иллиты и хлориты < триоктаэдрические вермикулиты < минералы группы триоктаэдрического монтмориллонита (Jackson, 1968).

Указанная последовательность минералов по их устойчивости к выветриванию соблюдается при прочих равных условиях. В реальной обстановке эта последовательность может существенно нарушаться, прежде всего, из-за разной степени дисперсности минералов. Например, минералы монтмориллонитовой группы, хотя и являются термодинамически более стабильными, чем иллиты, как правило, разрушаются в процессе выветривания скорее, чем иллиты, поскольку они представлены частицами меньших размеров.

4.4. Типы выветривания

Минералогический и химический состав продуктов выветривания в конкретных почвах зависят от многих факторов, среди которых наиболее важными являются: **минералогический состав исходной породы, биоклиматические условия**, в которых протекает процесс выветривания и продолжительность этого процесса – т.е. **возраст почвы**.

В предыдущем разделе уже отмечалось, что в условиях промывного водного режима, т.е. в почвах гумидных регионов, на первых стадиях выветривания кристаллические решетки минералов теряют преимущественно щелочные и щелочноземельные металлы. Остаточные продукты выветривания при этом относительно обогащаются Si, Al и Fe, а тип выветривания определяется как **сиаллитный**. При наличии в почвенном растворе Si и Al в достаточно высоких концентрациях возможен синтез окристаллизованных слоистых силикатов – т.е. глинистых минералов или аморфных алюмосиликатов типа аллофанов и имоголита.

Степень этого обогащения и мольные отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в продуктах выветривания зависят преимущественно от минералогического состава исходной породы. Если исходная порода была кислой, т.е. обогащена кварцем, то продукты выветривания обогащаются в большей степени кремнием, чем алюминием, т.к. Si накапливается в виде наиболее устойчивого минерала – кварца. На породах основного состава за счет десиликации, т.е. преимущественного выноса Si из кристаллических решеток минералов в продуктах выветривания может наблюдаться некоторое накопление Al и Fe по сравнению с Si. Но и в этом случае при сиаллитном выветривании в продуктах выветривания в составе твердой фазы остается определенное количество Si в кристаллических решетках глинистых и некоторых других минералов.

При **ферраллитном** выветривании происходит инконгруентное растворение минералов, в том числе и глинистых, которое сопровождается десиликацией и накоплением в качестве конечных продуктов минералов гидроксидов Al и Fe – гиббсита, гетита и других. Глинистые минералы, остающиеся в продуктах выветривания, представлены почти исключительно двухслойными силикатами – каолинитом и галлуазитом.

В таблице 4.1 приведен пример химического состава ферраллитных продуктов выветривания из Коста-Рики. Из таблицы видно, что по сравнению со средним составом изверженных пород ферраллитные продукты выветривания существенно обеднены щелочными и щелочноземельными металлами, а также кремнеземом и относительно обогащены алюминием и железом.

Таблица 4.1. Средний химический состав изверженных пород и ферраллитных продуктов выветривания, содержание элементов в форме оксидов в массовых %.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
Средний химический состав изверженных пород	60	16	7	5	4	3	4
Состав ферраллитных продуктов выветривания из Коста-Рики	26	49	20	0,3	0,7	0,1	0,3

Ферраллитный тип выветривания свойственен в основном почвам влажных субтропических, тропических и экваториальных регионов, где выветривание в течение всего года протекает на фоне высоких температур и влажности. Кроме того, именно к этим регионам на Земле приурочены наиболее древние поверхности, на которых процессы выветривания и почвообразования *in situ* происходили в течение многих десятков и сотен тысяч лет. Но даже в таких условиях ферраллитное выветривание «в чистом виде» наблюдается преимущественно на породах основного и среднего состава, т.к. на кислых кварц-содержащих породах при выветривании может происходить накопление кремнезема за счет аккумуляции кварца – одного из самых устойчивых минералов.

Сиаллитное и ферраллитное выветривание можно рассматривать как соответственно предыдущую и последующую стадии, последовательно сменяющие друг друга во времени, но несомненно и другое – что проявление ферраллитного выветривания возможно только в определенных биоклиматических условиях и при определенном составе исходной породы.

Отметим еще раз, что процессы и сиаллитного, и ферраллитного выветривания возможны только в условиях промывного режима.

В почвах аридных регионов в пределах и тропического, и бореального поясов процессы растворения силикатов если и происходят, то имеют очень ограниченное распространение. Щелочные и щелочноземельные металлы, освобождающиеся при выветривании из кристаллических решеток минералов, в аридных условиях имеют ограниченную миграционную способность и не выщелачиваются из почвенного профиля. Поэтому с увеличением степени аридности в почвах могут накапливаться карбонаты, сульфаты, хлориды и даже нитраты щелочных и щелочноземельных металлов.

4.5. Термодинамический подход к оценке устойчивости минералов в почвах

При оценке устойчивости минералов в химии почв, геохимии и в других областях знаний широко используется теоретический подход, основанный на термодинамике равновесных систем. Этот подход позволяет прогнозировать возможность реакций растворения или синтеза минералов при существующем составе почвенных растворов и при его изменении под влиянием природных или антропогенных факторов.

Реализация термодинамического подхода в отношении таких сложных многофазных полидисперсных, полифункциональных и многокомпонентных систем, как почва, встречает ряд трудностей и ограничений. Для термодинамических расчетов необходимо написать конкретную реакцию и знать термодинамические характеристики реагентов и продуктов реакции. В отношении, например, широко распространенной в почвах реакции взаимодействия смешанослойного иллит-монтмориллонита с фульвокислотой возникают трудности с записью реакции, т.к. точные химические формулы этих реагентов и их термодинамические характеристики неизвестны.

Кроме того, в ряде случаев истинное равновесие по каким-то реакциям в почве не устанавливается, и продуктами реакций могут быть не наиболее термодинамически устойчивые вещества, а метастабильные соединения, способные существовать в сфере реакции достаточно долгое время. Пространственное и временное варьирование всех показателей химического состояния почв создает дополнительные препятствия в реализации термодинамического подхода к изучению почвенных процессов.

Тем не менее, для многих конкретных реакций, в том числе и ряда реакций растворения и синтеза минералов в почвах, хорошее совпадение экспериментальных результатов с данными, полученными на основании термодинамических расчетов, позволяет использовать эти расчеты и создавать на этой основе соответствующие математические модели.

4.5.1. Некоторые основные понятия и термины и уравнения

термодинамики равновесных систем

Правило фаз Гиббса. Известно, что любая система может быть охарактеризована экстенсивными и интенсивными параметрами. **Экстенсивные** параметры системы – такие параметры, значения которых для всей системы равны сумме параметров для частей системы (например, объем). Значения **интенсивных** параметров не зависят от возможности деления системы на части (например, температура, давление). **Фаза** – это часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела при условии, что во всех точках при равновесии и отсутствии внешнего поля любой интенсивный параметр имеет одно и то же значение.

В соответствии **правилом фаз Гиббса:**

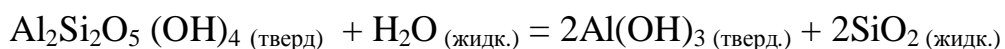
$$F = C + 2 + P - N \quad (4.1)$$

При постоянных температуре и давлении это уравнение сокращается до

$$F = C + P - N \quad (4.2)$$

где F – число независимых переменных, информация о которых необходима для термодинамического описания системы, C – минимальное число компонентов во всех фазах системы, P – число макроскопически гомогенных фаз в системе, N – число независимых друг от друга реакций, протекающих в системе. Независимые реакции – это реакции, которые не могут быть получены путем линейной комбинации других реакций, протекающих в системе.

Ниже приведен пример расчета числа независимых переменных с использованием правила фаз (Dixon, Weed, 1989) для реакции растворения каолинита с образованием гиббсита в твердой фазе и SiO_2 в растворе:



Для этой реакции число компонентов в системе $C = 4$ (каолинит, вода, гиббсит в твердой фазе, SiO_2 в растворе), $P = 3$ (гиббсит, каолинит и рас-

твор) и $N = 1$ (протекает одна реакция). Следовательно, при фиксированных значениях давления и температуры:

$$F = 4 - 3 - 1 = 0$$

Если число степеней свободы равно 0, это значит, что химические потенциалы всех четырех компонентов в условиях равновесия будут иметь фиксированные значения, т.е. концентрация SiO_2 в растворе будет постоянна при постоянных давлении и температуре в системе.

Понятия энтальпии, энтропии и свободной энергии. Любая химическая реакция сопровождается переносом энергии. Часть этой энергии переносится от реагентов к продуктам реакции, часть – поступает в окружающую среду. Значительная часть реакций в природе происходит самопроизвольно, и их направление зависит от соотношения двух противоположно направленных процессов. Первый процесс – это самопроизвольное превращение потенциальной энергии в работу и теплоту, которую определяют как **энтальпия**. Второй процесс – это самопроизвольное увеличение разупорядоченности системы, которое характеризуется величиной **энтропии**.

В условиях равновесия при постоянных температуре T и давлении P для любого минерала энтальпия (ΔH) отражает минимальную величину энергии, которая необходима для поддержания кристаллической структуры минерала, т.е. минимальную величину энергии связей внутри структуры, и представляет собой сумму энтальпий всех компонентов, входящих в эту структуру. Энтальпия отдельных компонентов в наиболее устойчивом состоянии в стандартных условиях принимается равной нулю.

Значительная часть унаследованных от породы минералов в современных почвах сформировалась при значительно более высоких температурах и давлении, чем те, которые сейчас имеют место на земной поверхности, и их ΔH отражает минимальную энергию связи в кристаллах для условий высоких T и P . Образование вторичных продуктов по исходным минералам в про-

цессе выветривания сопровождается снижением величины ΔH и повышением энтропии ΔS .

Суммарный эффект изменения энтальпии и энтропии выражается в изменении свободной энергии системы (ΔG):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4.3)$$

При температурах, имеющих место на земной поверхности, направление химических реакций определяется в большей мере изменением энтальпии ΔH , чем величиной ΔS , а при высоких температурах – изменением энтропии. Таким образом, изменение энтальпии и энтропии являются основными движущими силами химических реакций.

Самопроизвольно совершаются только те реакции, для которых $\Delta G < 0$, т.е. снижение энтальпии не компенсируется увеличением энтропии. С приближением к состоянию равновесия изменение энтропии и энтальпии становятся соизмеримыми, и $\Delta G \rightarrow 0$. В состоянии равновесия $\Delta G = 0$, скорости прямой и обратной реакции равны друг другу, и система не способна совершать какую-либо работу без дополнительного поступления энергии извне.

Не существует методов измерения абсолютных величин энтальпии и свободной энергии системы. Поэтому для каждого вещества выбирают некоторое состояние, которое считают стандартным, и им пользуются при оценке изменения энтропии и свободной энергии системы. Для удобства считают, что вещество находится в стандартном состоянии при $T = 25^{\circ} \text{C}$ (298,15 К) и $P = 0,101 \text{ МПа}$ (1атм.).

Изменение стандартной свободной энергии химической реакции (ΔG^0) представляет собой разность между суммой стандартных свободных энергий образования продуктов реакции в стандартном состоянии и суммой стандартных свободных энергий образования реагентов в стандартном состоянии

$$\Delta G^0_{\text{реакции}} = \sum \Delta G^0_{\text{образования продуктов реакции}} - \sum \Delta G^0_{\text{образования реагентов}} \quad (4.4)$$

На основании уравнения (4.3):

$$\Delta G^0_{\text{реакции}} = (\sum \Delta H^0_{\text{образования продуктов реакции}} - \sum \Delta H^0_{\text{образования реагентов}}) - T(\sum \Delta S^0_{\text{образования продуктов реакции}} - \sum \Delta S^0_{\text{образования реагентов}}) \quad (4.5)$$

Изменение стандартной свободной энергии реакции связано с константой равновесия известным соотношением:

$$\Delta G^0_{\text{реакции}} = -RT \ln K_{\text{равн.}} \quad (4.6)$$

где R – газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(градус Кельвина·моль), T – стандартная температура (298⁰ К), $K_{\text{равн.}}$ – константа равновесия. Если выразить $\Delta G^0_{\text{реакции}}$ в килоджоулях/моль, получаем выражение для константы равновесия:

$$\log K_{\text{равн.}} = (-\Delta G^0_{\text{реакции}})/5,708 \quad (4.7)$$

Поскольку многие реакции в природных средах далеки от условий равновесия и происходят не при стандартных условиях T и P , реальное изменение стандартной свободной энергии $\Delta G_{\text{реакции}}$ правильнее записать как:

$$\Delta G_{\text{реакции}} = \Delta G^0_{\text{реакции}} + RT \ln Q \quad (4.8)$$

где Q – реально существующее произведение активностей ионов в данном растворе. После подстановки уравнения (4.7) в (4.8) получаем:

$$\Delta G_{\text{реакции}} = -RT \ln K + RT \ln Q \quad \text{или} \quad \Delta G_{\text{реакции}} = RT \ln \frac{Q}{K} \quad (4.9)$$

В условиях равновесия $\Delta G_{\text{реакции}} = 0$, и уравнение (4.8) сокращается до:

$$\Delta G^0_{\text{реакции}} = RT \ln Q, \quad \text{причем численные значения } Q \text{ и } K_{\text{равн.}} \text{ совпадают.}$$

Когда $Q/K_{\text{равн.}} > 1$, $\Delta G_{\text{реакции}} > 0$, и реакция самопроизвольно не может протекать слева направо, т.к. раствор пересыщен по отношению к продукту реакции. При $Q/K_{\text{равн.}} < 1$, $\Delta G_{\text{реакции}} < 0$, и реакция самопроизвольно протекает слева направо, т.к. раствор недонасыщен по отношению к продуктам реакции. Величину $Q/K_{\text{равн.}}$ в численной и или логарифмической форме называют **индексом насыщенности**.

Величины ΔG^0 , ΔH^0 и ΔS^0 образования для большинства стандартных минералов и продуктов их растворения, а также величины констант равнове-

сия для многих протекающих в природе реакций можно найти в соответствующих справочниках и руководствах и базах данных.

4.5.2. Пример построения диаграмм термодинамической устойчивости минералов

Представим себе систему, в которой одновременно происходят следующие реакции с участием кварца, аморфной SiO_2 , гиббсита, каолинита и воды (Karathanasis, 2002, цит. по Dixon, Schultze, 2002):

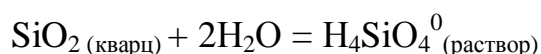
1. SiO_2 (кварц) + $2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4^0$ (раствор)
2. SiO_2 (аморфн.) + $2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4^0$ (раствор)
3. $\text{Al}(\text{OH})_3$ (гиббсит) + $3\text{H}^+ = \text{Al}^{3+}$ (раствор) + $3\text{H}_2\text{O}$
4. $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 6\text{H}^+ = 2\text{Al}^{3+}$ (раствор) + $2\text{H}_4\text{SiO}_4^0$ (раствор) + H_2O

Таблица 4.2. Значения ΔG^0 для некоторых компонентов системы в кДж/моль (Rai, Kittrick, цит. по Dixon, Weed, 1989, для SiO_2 аморфной – Karathanasis, цит. по Dixon, Schultze, 2002)

H_2O (жидкость)	SiO_2 (кварц)	SiO_2 (аморфн.)	H_4SiO_4^0 (раствор)	Al^{3+} (раствор)	$\text{Al}(\text{OH})_3$ (гиббсит)	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (каолинит)
-237,1	-856,9	-849,5	-1308,3	-490,8	-1153,3	-3789,6

Пользуясь приведенными в табл. 4.2 величинами стандартных свободных энергий образования реагентов и продуктов реакции, рассчитываем для каждой из реакций величины изменения стандартной свободной энергии по уравнению (4.4) и $\log K$ по уравнению (4.7).

1. Для реакции



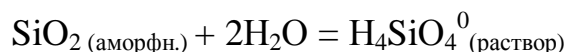
$$\Delta G^0_{\text{реакции}} = (-1308,3 \text{ кДж/моль}) - (-856,9 \text{ кДж/моль}) - 2(-237,1 \text{ кДж/моль}) = 22,8 \text{ кДж/моль};$$

$$\log K = -(22,8)/(5,708) = -4,00;$$

Предполагая, что активности кварца в твердой фазе и воды равны 1, пишем уравнение для константы реакции (в круглых скобках – активности компонентов):

$$K = (H_4SiO_4^0); \log K = \log (H_4SiO_4^0) = (-4,0) \quad (4.14)$$

2. Для реакции



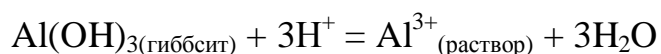
$$\Delta G^0_{\text{реакции}} = (-1308,3 \text{ кДж/моль}) - (-849,5 \text{ кДж/моль}) - 2(-237,1 \text{ кДж/моль}) = (15,4) \text{ кДж/моль};$$

$$\log K = -(15,4)/(5,708) = (-2,70)$$

Предполагая, что активности аморфной SiO_2 в твердой фазе и воды равны 1, пишем уравнение для константы реакции (в круглых скобках – активности компонентов):

$$K = (H_4SiO_4^0); \log K = \log (H_4SiO_4^0) = (-2,70) \quad (4.15)$$

3. Для реакции



$$\Delta G^0_{\text{реакции}} = (-490,8 \text{ кДж/моль}) + 3(-237,1 \text{ кДж/моль}) - (-1156,3 \text{ кДж/моль}) = -45,8 \text{ кДж/моль};$$

$$\log K = -(-45,6)/(5,708) = (+8,04)$$

Предполагая, что активности гиббсита в твердой фазе и воды равны 1, пишем уравнение для константы реакции (в круглых скобках – активности компонентов):

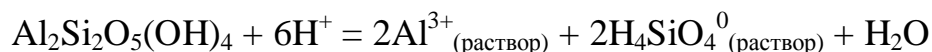
$$(Al^{3+})/(H^+)^3 = K;$$

$$\log (Al^{3+}) - 3\log (H^+) = \log K = 8,04;$$

делим на 3 правую и левую части уравнения, и после перестановки получаем:

$$\text{pH} + 1/3 \log (\text{Al}^{3+}) = 2,68. \quad (4.16)$$

4. Для реакции:



$$\Delta G^0_{\text{реакции}} = 2(-490,8 \text{ кДж/моль}) + 2(-1308,3 \text{ кДж/моль}) + (-237,1) - (-3789,6 \text{ кДж/моль}) = -45,7 \text{ кДж/моль};$$

$$\log K = -(-45,7)/(5,708) = (+8,00).$$

Предполагая, что активности каолинита в твердой фазе и воды равны 1, пишем уравнение для константы реакции (в круглых скобках – активности компонентов):

$$K = [(\text{Al}^{3+})^2(\text{H}_4\text{SiO}_4)^2]/(\text{H}^+)^6;$$

$$2\log(\text{Al}^{3+}) + 2\log(\text{H}_4\text{SiO}_4^0) + 6\text{pH} = \log K = (+8,00);$$

делим на 6 правую и левую части уравнения, и после перестановки получаем:

$$\text{pH} + 1/3\log(\text{Al}^{3+}) = -1/3\log(\text{H}_4\text{SiO}_4) + 1,33 \quad (4.17)$$

Уравнения (4.14), (4.15), (4.16) и (4.17) можно представить себе как уравнения прямых и нанести их на график, построенный в координатах: по ординате – $(\text{pH} + 1/3\log(\text{Al}^{3+}))$, по абсциссе – $\log(\text{H}_4\text{SiO}_4)$. Такой график представлен на рис. 4.3. Прямые линии на графике соответствуют растворимости кварца, аморфной SiO_2 , гиббсита и каолинита в состоянии равновесия в системе твердая фаза-раствор при стандартных условиях. Поскольку в кристаллических решетках кварца и аморфной SiO_2 алюминий отсутствует, растворимость этих минералов не зависит от активности иона Al^{3+} в растворе и изображена прямыми, параллельными оси ординат. Растворимость гиббсита не зависит от активности $(\text{H}_4\text{SiO}_4^0)$, т.к. Si не входит в кристаллическую решетку гиббсита, поэтому соответствующая прямая параллельна оси абсцисс.

Из графика следует, что при величине $\text{pH} + 1/3\log (\text{Al}^{3+}) > 2,68$ реакция растворения пойдет слева направо, т.к. раствор будет недонасыщен по гибб-

ситу (гиббсит будет растворяться), а при величине $\text{pH} + 1/3 \log (\text{Al}^{3+}) < 2,68$ – справа налево, т.к. раствор будет пересыщен по гиббситу (гиббсит будет осаждаться из раствора). При величине $\text{pH} + 1/3 \log (\text{Al}^{3+}) = 2,68$ скорости прямой и обратной реакции равны, и в системе установится состояние равновесия.

Точка пересечения прямых, соответствующих растворимости кварца, гиббсита и каолинита, отвечает состоянию равновесия в системе твердая фаза–раствор по всем трем компонентам. При одновременном соблюдении условий $(\text{pH} + 1/3 \log (\text{Al}^{3+})) > 2,68$ и $\log (\text{H}_4\text{SiO}_4) > (-4,00)$ наиболее устойчивым компонентом является каолинит.

При построении диаграмм растворимости следует принимать во внимание, что справочные данные величин констант реакций приводятся, как правило, для стандартных условий – т.е. для $T = 298^0 \text{ K}$ (25 C) и $P = 0,101 \text{ МПа}$ (1атм.). При использовании этих диаграмм для описания реальных почвенных систем величины констант и свободных энергий образования компонентов и продуктов реакций необходимо пересчитывать с учетом реальных значений температуры и давления, что следует из уравнения (4.6).

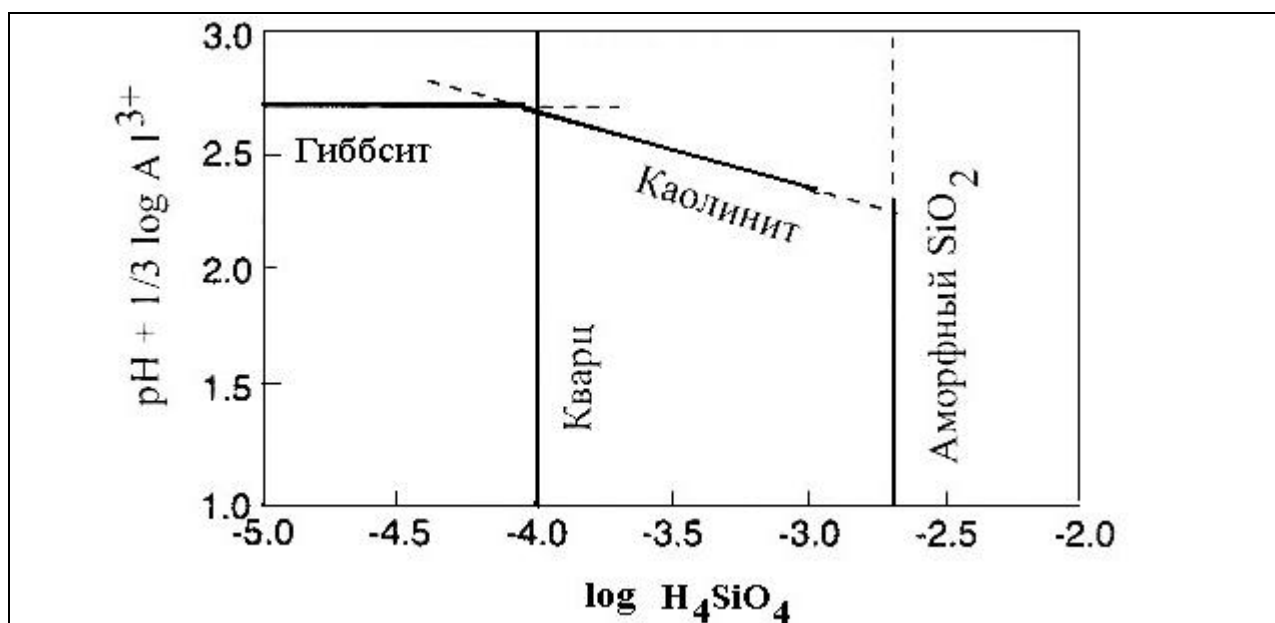


Рис. 4.3. Диаграмма растворимости кварца, аморфного SiO_2 , гиббсита и каолинита, построенная в координатах $(\text{pH} + 1/3 \log \text{Al}^{3+})$ и $\log \text{H}_4\text{SiO}_4^0$. (Составлено по Karathanasis, 2002).

4.6. Изменения некоторых химических почвенных свойств в результате выветривания минералов

Процесс выветривания минералов вызывает существенное изменение многих химических почвенных характеристик.

Физическое дробление минеральных зерен и обломков пород приводит к увеличению удельной поверхности и емкости катионного обмена и к изменению природы ЕКО. До тех пор, пока в составе тонкодисперсных фракций преобладают трехслойные глинистые минералы, емкость катионного обмена формируется преимущественно за счет постоянного отрицательного заряда и, следовательно, не зависит от рН. По мере разрушения глинистых силикатов, и накопления в продуктах выветривания несиликатных соединений Fe и Al, появляется зависимость от рН ЕКО, источником которой являются гидроксильные группы на поверхности частиц гидроксидов Fe и Al. В наибольшей степени это явление свойственно ферраллитным продуктам выветривания, но проявляется и в почвах бореального пояса.

Еще одна важнейшая химическая характеристика почв – **величина рН** – при прочих равных условиях тоже закономерно изменяется по мере развития в почвах процесса выветривания минералов. На первых стадиях, даже в условиях промывного водного режима, выветривание минералов может приводить к установлению нейтральной или слабощелочной реакции среды из-за повышенной концентрации в растворе щелочных и щелочноземельных металлов. Поскольку в техногенно неизмененных почвах в анионной части почвенного раствора преобладают бикарбонат-ион и анионы слабых органических кислот, при повышенной концентрации щелочных и щелочноземельных металлов создается нейтральная или слабощелочная среда.

По мере выщелачивания в процессе выветривания Ca, Mg, K и Na почвенный раствор становится все более и более кислым, т.к. находящиеся в его составе органические кислоты и другие кислотные продукты в меньшей сте-

пени нейтрализуются основаниями. Степень подкисления зависит от соотношения скоростей процесса выщелачивания оснований и их освобождения из кристаллических решеток минералов.

На последующих стадиях выветривания при накоплении в составе твердой фазы гидроксидов Fe и Al почва и почвенный раствор снова становятся менее кислыми, несмотря на очень низкое содержание или практическое отсутствие катионов основной природы. Это связано с тем, что гидроксиды Fe и Al обладают сильным буферным действием по отношению к протону благодаря наличию на поверхности способных к протонированию гидроксильных групп.

Поверхности частиц и окружающий их раствор оказываются в значительной мере схожими, нежели различными. Это сходство имеет очень большое значение для развития и поддержания жизни, поскольку состав раствора и находящиеся в равновесии твердых фаз, формирующих поверхности частиц, гораздо более благоприятен для организмов, чем средний состав почвенной массы.

Основная рекомендованная литература

Аристовская Т.В. Микробиология процессов подзолообразования. Изд. АН СССР, Л., 1980 –188 стр.

Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М., «Мир», 1968, - 370 стр.

Градусов Б.П. Минералы со смешанослойной структурой в почвах. Изд. «Наука», М., 1976 -126 стр.

Добровольская Т.Г. Структура бактериальных сообществ почв. М., изд. «Академкнига», 2002 г., –283 стр.

Звягинцев Д.Г., Бабьева И.П., Зенова Г.М. Биология почв. Издательство Московского Университета, М., 2005, –445 стр.

Пинский Д.Л. Ионобменные процессы в почвах. Пушкино 1997, – 166 стр.

Пушаровский Д.Ю. Рентгенография минералов. «Геоинформмарк», М., 2000, - 296 стр.

Соколова Т.А., Дронова Т.Я., Толпешта И.И. Глинистые минералы в почвах. Учебное пособие. М., 2005, -336 стр.

Dixon J.B., Weed S.B. (Ed) Minerals in Soil Environments. Madison Wisconsin USA 1989, –1244p.

Dixon J.B., Schulze D.G. (Ed.) Soil Mineralogy with Environmental Application. Madison, Wisconsin, USA, 2002, –866p.

Ehrlich H.L. Geomicrobiology. Marcel Dekker Inc. New York. Basel, 2002, -768 p.

Essington M.E. Soil and Water Chemistry. An Integrative Approach. Boca Raton London New York Washington D.C. 2004, – 535 p.

Jackson M.L. Weathering of primary and secondary minerals in soils. In: 9-th International Congress of Soil Science Transactions, v. 4 Adelaida 1968 p.281-292

Stumm W. Chemistry of the Solid-Water Interface. John Wiley & Sons, Inc. New York/Chichester/Brisbane/Toronto/Singapore 1992 –428 p.