

МИНЕРАЛОГИЯ ПОЧВ

УДК 631.412

Т. А. СОКОЛОВА

О ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ В СУГЛИНИСТЫХ ПОДЗОЛИСТЫХ ПОЧВАХ

Проделанные автором расчеты показали, что, при современном составе почвенных растворов в гор. А₂ каолинит устойчив, а монтмориллонит, мусковит и иллит термодинамически неустойчивы. В гор. В устойчивы все перечисленные глинистые минералы.

Современные представления и методы химической термодинамики дают возможность оценить устойчивость индивидуальных минеральных видов в различных термодинамических условиях и в том числе выявить возможность растворения, синтеза и трансформации отдельных минералов в зависимости от рН и E_h раствора и концентрации в окружающем растворе ионов, входящих в состав кристаллической решетки минерала. Сущность термодинамического подхода к вопросам устойчивости минералов наиболее полно изложена в монографии Гаррелса и Крайтса [3] и основана на уравнении Нернста:

$$\Delta G_{\text{реак}}^{\circ} = -1,364 \log K \text{ при } T = 298^{\circ}, P = 1 \text{ атм.}$$

где $\Delta G_{\text{реак}}^{\circ}$ — стандартная свободная энергия реакции, а K — константа равновесия реакции. Величину $\Delta G_{\text{р}}^{\circ}$ можно вычислить как разность сумм стандартных свободных энергий продуктов реакции и стандартных свободных энергий реагентов. Для некоторых минералов, встречающихся в земной коре, а также для многих ионов, присутствующих в растворах, величины стандартных свободных энергий определены экспериментальным или расчетным путем и приведены в соответствующих справочниках. Зная величину $\Delta G_{\text{р}}^{\circ}$ реакции, несложно вычислить значение константы равновесия. Выразив последнюю через активности соответствующих ионов, можно получить уравнение зависимости устойчивости того или иного минерала от наличия других минералов и концентрации тех или иных ионов в растворе при достижении равновесия.

Гаррелс и Крайтс [3], Гарднер [14, 15], Фриц и Гарди [13] и другие исследователи использовали этот подход для решения ряда геохимических проблем, в том числе проблем, связанных с бокситообразованием. В последние годы появились работы, в которых делается попытка термодинамически оценить устойчивость некоторых минералов в почвах в зависимости от рН и концентрации соответствующих ионов в почвенных растворах. Так, в работе Уиверса, Джексона и Сайерса [24], исходя из теоретических предпосылок, построена диаграмма устойчивости каолинита и монтмориллонита в зависимости от величины рН раствора и концентрации в нем ионов магния и кремнезема. На эту диаграмму были

нанесены точки, соответствующие составу почвенных растворов в трех конкретных почвах. Оказалось, что состав почвенного раствора в кислой хорошо дренированной почве серии Додж попадает на диаграммы в поле устойчивости каолинита, а в плохо дренированной нейтральной почве серии Пелла и среднедренированной карбонатной почве серии Ламартин — в поле устойчивости монтмориллонита. Выполнение минералогического анализа илистой фракции в этих почвах показало, что в почве серии Додж в составе глинистых минералов действительно преобладает каолинит и близкий к нему по составу алюминиевый хлорит, а в двух других почвах — монтмориллонит. Такое хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных дает основания для вывода о том, что минералогический состав исследованных почв находится в равновесии с современным составом почвенных растворов.

Применяя аналогичный метод, американские исследователи Вильдман, Виттинг и Джексон [25] установили, что в большинстве почв состав почвенных растворов обуславливает нестабильность в них серпентина и образование железистого монтмориллонита по серпентину.

Австралийский исследователь Вин [23] подобным же образом установил, что в некоторых вертисолах Австралии, содержащих монтмориллонит и каолинит и формирующихся под зарослями *Acacia Naegrora*, состав современных почвенных растворов попадает в поле термодинамической устойчивости монтмориллонита. Отсюда автор делает вывод о реликтовом происхождении каолинита в исследованных почвах.

Хорошо известно, что минералогический состав почвы, особенно состав глинистых минералов, является в большинстве случаев довольно консервативной характеристикой, медленно меняющейся во времени и поэтому в той или иной мере отражающей влияние всех предыдущих эпох развития почвы. Состав почвенных растворов значительно более динамичен и подвержен изменениям даже по сезонам года. Поэтому оценка термодинамических равновесий в системе почва — раствор представляется перспективной для выявления современных и реликтовых признаков в минералогическом составе почв и реконструкций состава почвенных растворов в прошлые эпохи развития почвенного профиля.

Следует отметить, что благодаря широкому развитию в нашей стране стационарных почвенных исследований и, в частности лизиметрических наблюдений, советская почвенная литература содержит значительное количество данных о составе лизиметрических вод по генетическим горизонтам в различных почвенных типах. В зарубежной литературе таких сведений меньше. Поэтому ряд авторов, в том числе и упомянутые выше Уивер, Джексон, Сайерс и Вин, был вынужден наносить на диаграммы устойчивости данные по составу специально приготовленных водных вытяжек, а не собственно почвенных растворов. Между тем состав лизиметрических вод может существенно отличаться от состава как водных вытяжек, так и почвенных растворов, полученных методом вытеснения спиртом. Об этом наглядно свидетельствуют данные Дараселия [4].

В настоящей работе делается попытка оценить термодинамическую устойчивость некоторых глинистых минералов в суглинистых подзолистых почвах. Постановка такой работы представляет интерес в связи с дискуссией о причинах потери ила из гор. А₂. Как известно, в почвоведении в течение последних десятилетий существовали две альтернативные гипотезы о генезисе подзолистых почв с текстурно-дифференцированным профилем: гипотеза кислотного гидролиза глинистых минералов в подзолистых горизонтах и гипотеза лессиважа и поверхностного оглеения. В последней работе Таргульяном [11] предложена синтетическая концепция генезиса этих почв и показано, что в их формировании принимает участие целый ряд частных почвообразовательных процессов, включая кислотный гидролиз, передвижение веществ в растворах и суспензиях, оглеение, сегрегацию и ряд других.

В данной работе мы пытались выяснить исходя из состава почвенных растворов принципиальную возможность кислотного гидролиза основных групп глинистых минералов, преобладающих в составе илистой фракции в большинстве суглинистых подзолистых почв с текстурно-дифференцированным профилем. Известно, что в составе илистой фракции большинства суглинистых почвообразующих пород на Европейской части СССР преобладает три группы глинистых минералов: каолинит, диоктаэдрический иллит и разбухающий минерал с неупорядоченным чередованием слюдистых и монтмориллонитовых пакетов [1, 11].

Оценку термодинамической устойчивости проводили для всех трех указанных групп глинистых минералов, причем для минералов группы слюд расчеты проводили отдельно для собственно диоктаэдрической слюды (мусковита) и диоктаэдрического иллита.

На первом этапе исследования мы рассмотрели только самые простые реакции кислотного гидролиза глинистых минералов, т. е. реакции взаимодействия минералов с водой и H^+ -ионом. Несомненно, в почве протекают и значительно более сложные реакции взаимодействия минералов с различными органическими веществами специфической и неспецифической природы. Однако наши знания об этих процессах недостаточны, и поэтому на первой стадии мы ограничили задачу исследования только выяснением принципиальной возможности реакций кислотного гидролиза глинистых минералов в подзолистых почвах.

При расчетах термодинамической устойчивости глинистых минералов нами был сделан ряд допущений.

1. Предполагалось, что твердая фаза почвы находится в равновесии с почвенным раствором. Можно ли делать такое допущение? Экспериментальные данные, существующие по этому поводу в литературе, довольно противоречивы. Так, в опытах Хуанга и Келлера [16, 17] по растворению различных минералов водой и кислотами равновесие наступало в одних случаях через несколько дней, а в других — через десятки дней. Ризман и Келлер [21] считают, что между минералами и жидкой фазой равновесие устанавливается за несколько недель. Если принять во внимание, что в суглинистых подзолистых почвах на плакорах в гор. А₂ верховодка стоит почти ежегодно в течение нескольких недель, можно предполагать, что почвенные растворы в отдельные сезоны года успевают прийти в равновесие с твердой фазой почвы, во всяком случае в подзолистом горизонте. Для гор. В это менее ясно.

2. При изучении состава лизиметрических вод авторы определяли общее содержание элементов, в том числе Si, Al, Fe, не разделяя их на ионные, комплексные и коллоидные соединения. При термодинамических расчетах мы исходили из предположения, что эти элементы в растворе представлены следующими формами: а) кремнезем присутствует в форме H_4SiO_4 ; справедливость такого допущения подтверждают данные Копейкина [6], Мак Китью и Клайна [20], которые изучали формы кремнезема в водных вытяжках из различных почв и обнаружили преобладание в вытяжках H_4SiO_4 ; б) железо и алюминий присутствуют соответственно как ионы Fe^{2+} и $Al(OH)^+$ в гор. А₂ и Fe^{2+} и $Al(OH)_2^+$ в гор. В. При этом для Fe^{2+} мы пользовались диаграммой ионных равновесий $Fe-H_2O$, приведенной в книге Мельника [7], а для алюминия — данными Хуанга и Келлера [18]. По данным этих авторов, при pH раствора (4,5—5 и 6—6,5), которые характерны для лизиметрических вод соответственно из гор. А₂ и В подзолистой почвы, алюминий в растворе должен быть преимущественно представлен ионами $Al(OH)^+$ в гор. А₂ и $Al(OH)_2^+$ в гор. В. Указанные допущения по всей вероятности не вполне справедливы. Работами Кауричева с соавт. [5] показано, что в подзолистых суглинистых почвах, особенно с признаками поверхностного переувлажнения, значительная часть воднорастворимых Fe и Al представлена прочными комплексами с органическим веществом. Поэтому количества этих

ионов при нанесении на диаграммы устойчивости данных по составу лизиметрических вод получаются существенно завышенными. Ниже мы еще вернемся к обсуждению этого вопроса.

3. При расчетах термодинамической устойчивости минералов групп иллита и монтмориллонита мы воспользовались американскими данными по химическому составу и стандартной свободной энергии образования для иллита Биверс Бенд [22] и монтмориллонита Колони [24], поскольку нам не удалось найти в литературе данные для соответствующих минералов из восточноевропейских покровных и моренных суглинков.

Следует отметить, что иллит Биверс Бенд по структурной формуле очень похож на смешаннослойный слюдисто-монтмориллонитовый минерал, входящий в состав покровного суглинка [12].

4. При расчетах константы равновесия мы использовали формулу $\Delta G_p^\circ = -1,364 \log K$, выведенную для условий $T=298^\circ$ и $P=1$ атм. При переходе к температурам, свойственным подзолистым почвам, теоретически необходимо вводить соответствующую поправку. Однако практически этого можно не делать, так как температура в этой формуле выражается в шкале Кельвина, и разница в расчетах для различных температур, которые могут встретиться в почве, очень невелика.

5. Во всех формулах и расчетах участвуют величины активностей ионов, в то время как в лизиметрических водах определяются обычно их концентрации. Однако для разбавленных растворов замена активностей концентрациями вполне допустима.

6. Данные по составу почвенных растворов были взяты нами из работ Пономаревой и Сотниковой [8] о составе лизиметрических вод в подзолистой суглинистой почве на ленточных глинах Лисинского лесничества и работы Смирновой [10] о составе лизиметрических вод в суглинистой подзолистой почве Звенигородской станции МГУ. Исследования этих авторов выполнены наиболее детально с определением всех основных элементов, входящих в кристаллическую решетку глинистых минералов. Предполагалось, что эти данные можно считать репрезентативными для суглинистых подзолистых почв, так как проведенные другими авторами [9 и др.] наблюдения за составом почвенных растворов дали близкие результаты по содержанию основных элементов.

В табл. 1 приведены данные Пономаревой и Сотниковой по изменению состава лизиметрических вод в гор. А₂ и В подзолистых суглинистых почв в течение года в мг/л и необходимые для дальнейших расчетов логарифмы концентраций соответствующих ионов. В табл. 2 приведены данные Смирновой по составу лизиметрических вод в подзолистом горизонте подзолистой суглинистой почвы в мг-экв/л и логарифмы концентрации ионов.

Таблица 1

Состав лизиметрических вод по сезонам года в суглинистых подзолистых почвах (Лисино), данные В. В. Пономаревой и Н. С. Сотниковой

Сезон	Горизонт	Si		Al		Mg		K		Fe		pH
		1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	
Весна	А ₂	5,6	-3,70	4,0	-3,83	4,4	-3,74	3,4	-4,06	7,1	-3,90	4,93
	В	15,0	-3,27	3,4	-3,90	9,3	-3,41	1,0	-4,59	5,3	-4,02	6,14
Лето	А ₂	3,6	-4,02	0,9	-4,48	6,1	-3,60	5,0	-3,89	4,8	-4,07	5,02
	В	12,2	-3,49	1,5	-4,26	10,4	-3,36	1,0	-4,59	4,1	-4,13	6,28
Осень	А ₂	5,6	-3,70	2,4	-4,05	8,2	-3,47	7,0	-3,75	4,0	-4,15	4,73
	В	9,4	-3,48	1,8	-4,18	11,4	-3,33	1,1	-4,55	4,3	-4,12	6,05
Зима	А ₂	15,9	-3,25	1,5	-4,26	4,7	-3,71	3,8	-4,01	9,5	-3,77	4,93
	В	30,4	-2,96	3,9	-3,84	8,2	-3,47	1,0	-4,59	14,6	-3,58	6,30

Примечание. 1 — мг/л, 2 — log, моль/л.

Таблица 2

Состав лизиметрических вод по месяцам в гор. А₂ суглинистой подзолистой почвы (Звенигород), данные К. М. Смирновой

Месяц	рН	Si		Al		Fe		K		Mg	
		1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Апрель	4,58	0,37	-4,05	0,16	-4,28	0,03	-5,00	0,11	-3,96	0,08	-4,40
Май	4,96	1,30	-3,48	0,19	-4,19	0,07	-4,64	0,06	-4,22	0,36	-3,75
Июнь	4,49	2,55	-3,19	0,23	-4,12	0,06	-4,70	0,28	-3,55	0,55	-3,55
Июль	5,50	1,76	-3,36	0,17	-4,24	0,04	-4,89	0,30	-3,52	0,82	-3,39
Август	4,51	1,36	-3,47	0,18	-4,22	0,02	-5,15	0,34	-3,47	1,27	-3,19
Сентябрь	4,50	1,00	-3,60	0,39	-3,89	0,02	-5,15	0,24	-3,62	2,26	-2,89
Октябрь-ноябрь	4,30	1,00	-3,60	0,51	-3,77	0,02	-5,15	0,15	-3,82	1,56	-3,11

Примечание. 1 — мг-экв/л, 2 — log, моль/л.

7. Величины стандартных свободных энергий образования ΔG° для минералов и ионов были взяты из различных справочников и оригинальных статей. При расхождении в значениях ΔG° , указанных в разных источниках, предпочтение отдавалось более современным определениям, основанным на прямых экспериментах по растворимости минералов (табл. 3).

Таблица 3

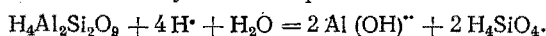
Стандартные свободные энергии образования (ΔG°) веществ, участвующих в реакциях

Вещество	ΔG° , ккал/моль	Источник
Каолинит	-902,9	Huang, [19]
Мусковит	-1330,1	Huang, [19]
Иллит		
Beavers Bend	-1267,6	Routson, Kittrick, [22]
Монтмориллонит		
Colony	-2511,8	Weaver at all., [24]
H ₂ O	-56,7	Булах, 1974 [2]
Al(OH) ⁺	-167,5	
Al(OH) ₂ ⁺	-216,9	
K ⁺	-67,6	
Mg ²⁺	-108,8	
Fe ²⁺	-22,0	
H ₄ SiO ₄	-313,1	

Указанные допущения, как видно, содержат ряд ограничений и спорных моментов. Поэтому настоящая статья едва ли может рассматриваться как строгая законченная схема с однозначными выводами. Скорее это иллюстрация возможности использовать термодинамический подход при решении некоторых почвенно-генетических вопросов.

Для подзолистого горизонта система рассматривалась при четырех значениях рН — 4,5, 4,7, 4,9 и 5,0, а для гор. В при двух значениях рН — 6,1 и 6,3, так как именно эти величины рН свойственны лизиметрическим водам, собранным соответственно из гор. А₂ и В. При этом, как уже указывалось, принимали, что при рН 4,7—5 алюминий в растворе представлен ионами Al(OH)⁺, а при рН 6,1—6,3 — ионами Al(OH)₂⁺ [18].

Для минералов каолининовой группы реакция кислотного гидролиза при рН 4,5—5 выглядит следующим образом:



Зная значение стандартных свободных энергий продуктов реакции и реагентов, мы можем вычислить стандартную свободную энергию реакции: $\Delta G^\circ_{\text{реак}} = 2(-167,5) + 2(-313,1) - (-56,7) - (-902,9) = -1,6$ ккал.

Из приведенного выше уравнения $\Delta G_p^\circ = -1,364 \lg K$ вычислим логарифм константы равновесия реакции: $\log K = -1,6 : (-1,364) = 1,2$.

Выразим логарифм константы равновесия реакции через активности соответствующих ионов и подставим найденное значение K :

$$2 \log [Al(OH)^{+}] + 2 \log [H_4SiO_4] - 4 \log [H^+] = 1,2.$$

Если состав раствора удовлетворяет указанному уравнению, в растворе наблюдается равновесие между каолинитом и участвующими в реакции ионами. При понижении активности (концентрации) ионов

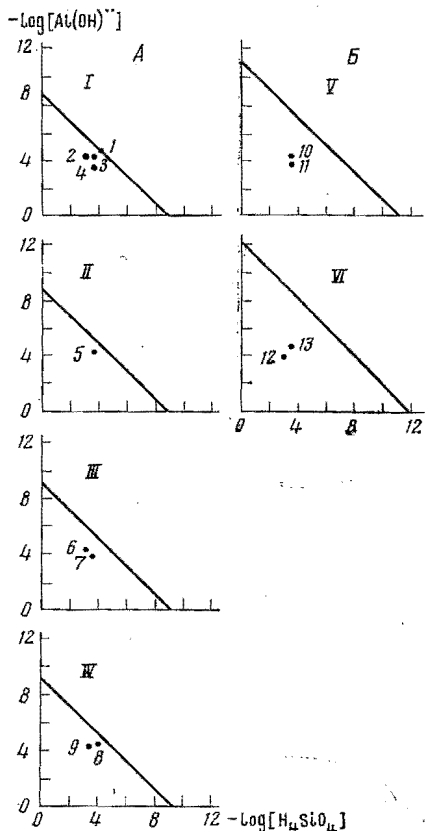


Рис. 1.

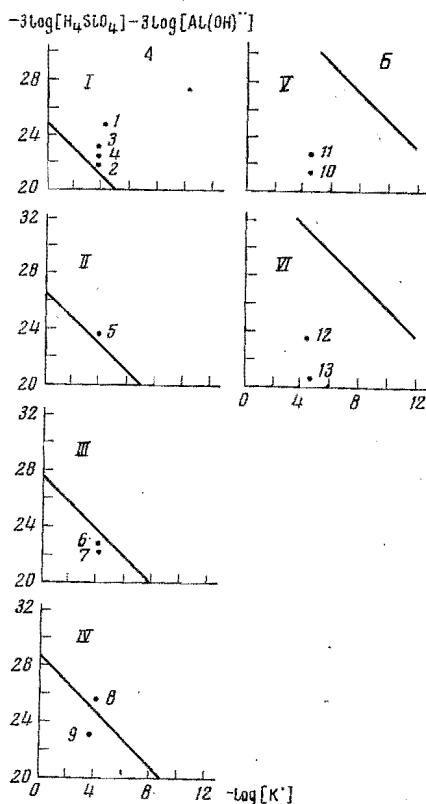


Рис. 2.

Рис. 1. Диаграммы устойчивости каолинита при различных значениях pH

Здесь и на рис. 2-4: А — для pH 4,5—5,0; Б — pH 6,1—6,3. Значения pH: I — 4,5; II — 4,7; III — 4,9; IV — 5,0; V — 6,1; VI — 6,3. Точки соответствуют концентрациям ионов в лизиметрических водах (указывается период взятия воды, автор): 1 — апрель, гор. А₂ (Смирнова); 2 — июнь, гор. А₂ (Смирнова); 3 — август, гор. А₂ (Смирнова); 4 — сентябрь, гор. А₂ (Смирнова); 5 — осень, гор. А₂ (Пономарева); 6 — весна, гор. А₂ (Пономарева); 7 — зима, гор. А₂ (Пономарева); 8 — лето, гор. А₂ (Пономарева); 9 — май, гор. А₂ (Смирнова); 10 — весна, гор. В (Пономарева); 11 — осень, гор. В (Пономарева); 12 — лето, гор. В (Пономарева); 13 — зима, гор. В (Пономарева). Над кривой — раствор, под кривой — минерал.

Рис. 2. Диаграммы устойчивости мусковита при различных значениях pH

$Al(OH)^{+}$ и H_4SiO_4 или при повышении активности (концентрации) H^+ -иона каолинит начинает растворяться. Графически такое уравнение может быть выражено трехмерной диаграммой или двухмерным графиком, если рассчитать его для какой-либо конкретной величины одной из переменных. Указанное уравнение было рассчитано нами для определенных значений pH, свойственных лизиметрическим водам из гор. А₂, и изображено графически на рис. 1. Такие расчеты были выполнены для pH 4,5, 4,73, 4,93, 5,02. Нанесенные на график, уравнения представляют

собой прямые линии, отсекающие равные отрезки на координатных осях, на которых нанесены логарифмы концентраций $Al(OH)^+$ и H_4SiO_4 . Эти прямые и ограничивают поле устойчивости каолинита.

Реакция кислотного гидролиза каолинита при более высоких значениях pH (6,1—6,3), свойственных лизиметрическим водам из гор. В, выглядит несколько по-иному, так как при таких значениях pH преобла-

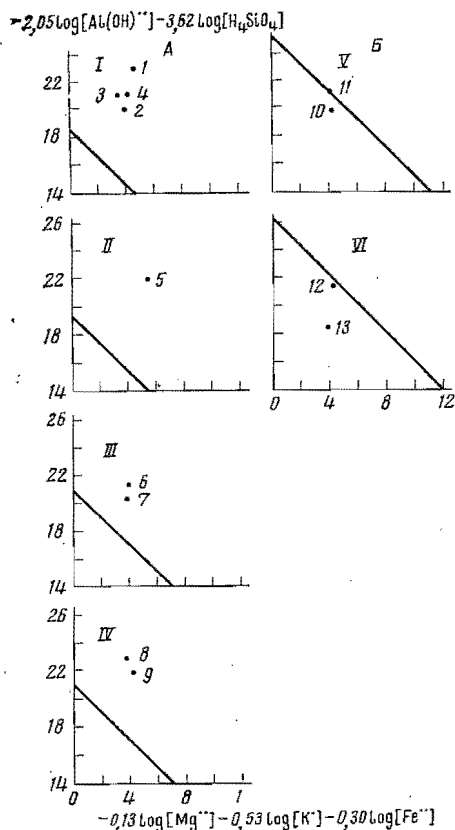


Рис. 3.

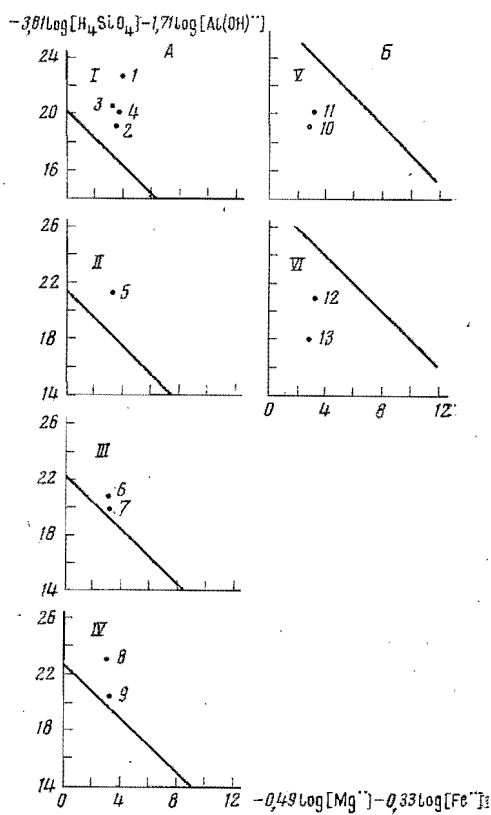
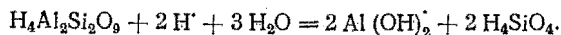


Рис. 4.

Рис. 3. Диаграммы устойчивости иллита Биверс Бенд при различных значениях pH

Рис. 4. Диаграммы устойчивости монтмориллонита Колони при различных значениях pH

дающей формой Al в растворе является ион $Al(OH)_2^+$:



Аналогичным образом находим уравнение, удовлетворяющее равновесию между каолинитом и ионами в растворе:

$$\log [Al(OH)_2^+] + \log [H_4SiO_4] - \log [H^+] = -4,8$$

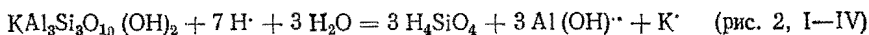
Эти уравнения, рассчитанные для конкретных значений pH, равных 6,1 и 6,3, изображены графически на рис. 1 (V, VI).

Таким же образом можно написать реакции кислотного гидролиза для других минералов, обычно входящих в состав илистой фракции подзолистых почв, вычислить константы равновесия этих реакций в различных диапазонах pH, изобразить графически условия равновесия минералов и соответствующих ионов в растворе. Однако поскольку в состав

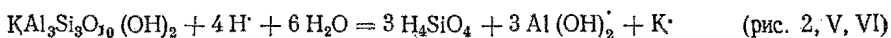
остальных минералов помимо Al и Si входят и другие ионы, на координатных осях приходится изображать содержание не индивидуальных ионов, а их сумм, чтобы избежать многомерных диаграмм.

Расчеты и графические построения были выполнены на основе следующих реакций.

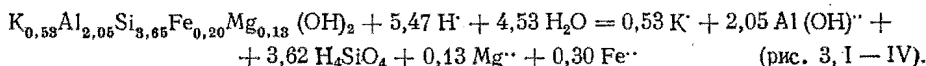
Гидролиз диоктаэдрической слюды (мусковита) для диапазона pH 4,7—5:



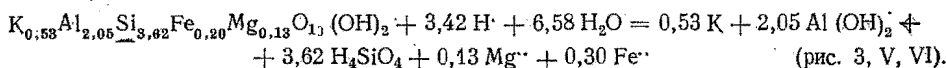
Гидролиз мусковита в диапазоне pH 6—6,5:



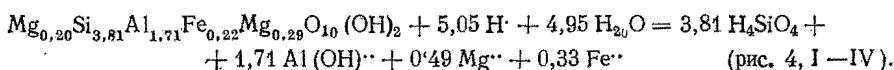
Реакция кислотного гидролиза иллита Биверс Бенд при pH 4—5:



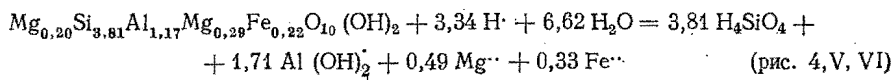
Реакция кислотного гидролиза того же иллита Биверс Бенд в диапазоне pH 6—6,5:



Кислотный гидролиз монтмориллонита Колони при pH 4,5—5:



Реакция кислотного гидролиза монтмориллонита Колони при pH 6—6,5:



При нанесении на диаграммы устойчивости минералов точек, соответствующих концентрации ионов в лизиметрических водах из гор. А₂ и В подзолистых почв, выявилась вполне закономерная картина (рис. 1—4).

В подзолистом горизонте (диаграммы А на всех рисунках) во все сроки наблюдений за лизиметрическими водами иллит Биверс Бенд (рис. 3) и монтмориллонит Колони (рис. 4) оказались неустойчивыми по отношению к современному составу почвенных растворов. Мусковит по отношению к почвенному раствору из подзолистого горизонта оказался устойчивым весной и зимой (рис. 2, точки 6, 7, 9) и неустойчивым в остальные периоды наблюдений (рис. 2, точки 1—5 и 8). Каолинит оказался устойчивым во все периоды года: точки, соответствующие концентрации Si и Al в почвенном растворе, во все сроки наблюдений при всех значениях pH попали в поле устойчивости каолинита (рис. 1).

В гор. В все точки, соответствующие составу почвенных растворов, во все сроки наблюдений попали в поле устойчивости всех четырех минералов, т. е. в гор. В исследованные минералы устойчивы по отношению к составу почвенного раствора во все сезоны года.

Таким образом, в гор. А₂ каолинит устойчив, а мусковит, иллит и монтмориллонит термодинамически неустойчивы и могут растворяться в процессе кислотного гидролиза. В иллювиальном гор. В устойчивы все минералы. Эти выводы в целом находятся в соответствии с характером профильной дифференциации глинистых минералов в подзолистых почвах, в которых в составе иллитовой фракции подзолистого горизонта обычно преобладают каолинит и близкий к нему по составу почвенный хло-

рит, тогда как минералы монтмориллонитовой группы отсутствуют, а иллит содержится в меньших количествах, чем в породе [11].

Вместе с тем между реально наблюдаемой дифференциацией глинистых минералов по генетическим горизонтам и устойчивостью глинистых минералов, предсказанной теоретически исходя из состава почвенных растворов, имеются некоторые противоречия. Во-первых, в подзолистых почвах наблюдается значительная потеря минералов каолининовой группы из подзолистого горизонта, некомпенсированная накоплением этого минерала в нижних горизонтах и объясняемая процессом кислотного гидролиза [11]. Исходя из состава современных почвенных растворов, каолинит в этом горизонте должен быть термодинамически устойчив. Во-вторых, в подзолистых почвах некомпенсированная потеря разбухающего минерала наблюдается не только из подзолистого горизонта, но и из нижележащих гор. A_2B , B_1 и B_2 , хотя, исходя из концентрации соответствующих ионов в почвенных растворах, монтмориллонит в гор. В должен быть термодинамически устойчив. Указанные противоречия могут объясняться двумя причинами. Во-первых, как уже указывалось, в лизиметрических водах определялось валовое содержание элементов, и при расчетах концентрации ионов делалось допущение, что весь кремнезем присутствует в форме H_4SiO_4 , весь алюминий — в форме гидроксилов разной основности (в зависимости от pH), все железо — в форме Fe^{2+} , а Mg и K — соответственно в виде ионов Mg и K. На самом деле, в составе лизиметрических вод могут присутствовать тонкодисперсные силикатные частицы коллоидных размеров (проба на эффект Тиндаля не проводилась) и, наверное, присутствуют комплексы Al и Fe с органическим веществом. Поэтому содержание ионных форм всех элементов, особенно Al и Fe, в действительности меньше, чем изображено соответствующими точками на диаграммах устойчивости. Некоторое уменьшение содержания участвующих в расчетах ионов должно также произойти, если заменить концентрации ионов на их активности и ввести поправку на температуру.

Поэтому можно предполагать, что при нанесении на диаграммы точек, соответствующих истинным значениям активности ионов, эти точки выйдут за пределы полей устойчивости минералов. Это предположение представляется справедливым во всяком случае для каолинита в подзолистом горизонте, так как точки, отражающие современный состав почвенного раствора, находятся вблизи поля устойчивости этого минерала и уже при незначительном понижении концентрации ионов Si и Al могут выйти за его пределы.

Второе объяснение указанного противоречия между расчетными и экспериментальными данными может заключаться в том, что разрушение каолинита в подзолистом горизонте и разрушение монтмориллонитовых минералов в гор. В могло происходить не в современную эпоху, а в предыдущие периоды развития почвенного профиля, при другом составе почвенных растворов и является, таким образом, унаследованным признаком.

В заключение целесообразно отметить, что удовлетворительное в целом совпадение данных, полученных путем термодинамических расчетов и экспериментальных материалов по составу глинистых минералов в подзолистых почвах, позволяет оценить термодинамический подход к проблемам устойчивости минералов в почвах как перспективный.

Литература

1. Болиховский В. Ф., Зырин Н. Г. Минералогия фракции $<0,001$ мм моренных лёссовидных суглинков центра Русской равнины. Вестн. МГУ. Сер. геогр., 1972, № 1.
2. Булах А. Г. Методы термодинамики в минералогии. «Недра», 1974.
3. Гаррелс Р. М., Крайтс Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. «Мир», 1968.
4. Дараселия М. К. Динамика почвенных растворов красноземных почв Грузии. Тбилиси, 1974.

5. Кауричев И. С., Евсеева Р. П., Ноздрюнова Е. М. Динамика воднорастворимых соединений алюминия в почвах таежной зоны при избыточном увлажнении. Изв. ТСХА, вып. 1, 1972.
6. Копейкин В. А., Михайлов А. С. Растворимость и формы кремнезема в разбавленных растворах при нормальных условиях. Докл. АН СССР, т. 191, № 4, 1970.
7. Мельник Ю. П. Термодинамические константы для анализа условий образования железных руд. Справочник. Киев, «Наукова думка», 1972.
8. Пономарева В. В., Сотникова Н. С. Закономерности процессов миграции и аккумуляции элементов в подзолистых почвах (лизиметрические наблюдения). Сб.: Биогеохимические процессы в подзолистых почвах. «Наука», 1972.
9. Скринникова И. Н. Опыт изучения динамики химического состава почвенно-грунтовых вод подзолистой зоны. Тр. Почв. ин-та, т. 31, 1950.
10. Смирнова К. М. Изучение состава лизиметрических вод под еловым лесом. Докл. советских почвовед. VII Междунар. конгр. в США. Изд. АН СССР, 1960.
11. Таргульян В. О., Соколова Т. А., Бирин А. Г., Куликов А. В., Целищева Л. К. Организация, состав и генезис дерново-палево-подзолистой почвы на покровных суглинках. М., 1974.
12. Травникова Л. С., Чижикова Н. П., Градусов Б. П. Тр. X Междунар. конгр. почвовед., т. VII, 1974.
13. Fritz B., Tardy Y. Etude thermodynamique du système gibbsite, quartz, kaolinite, gaz carbonique. Sci. géol. Bull., v. 26, № 4, 1973.
14. Gardner L. R. A chemical model for the origin of gibbsite from kaolinite. Amer. Mineral., v. 55, № 7—8, 1970.
15. Gardner L. R. Conditions for direct formation of gibbsite from K-feldspar. Further discussion. Amer. Mineral., v. 57, № 1—2, 1972.
16. Huang W. H., Keller W. D. Dissolution of rock — forming silicate minerals in organic acids. Amer. Mineral., v. 55, № 11—12, 1970.
17. Huang W. H., Keller W. D. Dissolution of clay minerals in dilute organic acids at room temperature. Amer. Mineral., v. 56, № 5—6, 1971.
18. Huang W. H., Keller W. D. Geochemical mechanics for the dissolution, transport and deposition of aluminum in the zone of weathering. Clays and Clay Minerals, v. 20, № 1, 1972.
19. Huang W. H. New Stability Diagrams of some clay minerals in Aqueous solutions. Natur. phys. sci., v. 243, May 14, 1972.
20. Mc Keague J. A., Cline M. G. The form and concentration of dissolved silica in aqueous extract of some soils. Canad. J. Soil Sci., v. 43, № 1, 1963.
21. Reesman A. L., Keller W. D. Aqueous solubility studies of high-alumina and clay minerals. Amer. Mineral., v. 53, № 5—6, 1968.
22. Routson R. C., Kittrick J. A. Illite solubility. S. S. S. Amer. Proc., v. 35, 1971.
23. Veen A. W. L. Evaluation of clay mineral equilibria in some clay soils (usterts) of the brigalow lands. Austral. J. Soil Res., v. 11, № 2, 1973.
24. Weaver R. M., Jackson M. L., Syers J. K. Magnesium and silicon activities in Matrix solutions of Montmorillonite-containing soils in relation to clay mineral stability. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., v. 35, 1971.
25. Wildman W. E., Whitting L. D., Jackson M. L. Serpentin stability in relation to formation of iron-rich montmorillonite in some California Soils. Amer. Mineral., v. 56, № 3—4, 1971.

Факультет почвоведения
МГУ

Дата поступления
20.X.1975 г.

Т. А. СОКОЛОВА

THERMODYNAMIC STABILITY OF CLAY MINERALS IN LOAMY PODZOLIC SOILS

Diagrams of kaolinite, illite, muscovite and montmorillonite stabilities have been constructed for different pH values. Kaolinite was found to be stable and montmorillonite, illite and muscovite were found to be unstable in the A₂ hor. In the Bhor. all the clays were found to be stable. On diagrams there have been plotted points corresponding to ion concentrations in lysimetric waters from podzolic soils with different pH.