

МИНЕРАЛОГИЯ ПОЧВ

УДК 631.4 : 549.905.8

В. А. КОВДА, А. И. ТРУБИН

**ОБРАЗОВАНИЕ ВЕРМИКУЛИТОВОГО МИНЕРАЛА
ИЗ КОМПОНЕНТОВ ГРУНТОВОЙ ВОДЫ**

Показана возможность образования при нормальной температуре и атмосферном давлении из компонентов грунтовой воды глинного минерала вермикулита. Приводится рентгенодифрактометрическая характеристика новообразованного минерала.

Значительная часть содержащихся в почве вторичных минералов является продуктами выветривания и почвообразования и отражает свойства почв, историю и условия их развития. На различных стадиях почвообразования происходит процесс как разрушения кристаллических минералов, так и кристаллизации аморфных веществ. Скорость протекания того или иного процесса различна и зависит от многих факторов.

Оглинение элювиальных и иллювиальных горизонтов почв происходит в основном за счет новообразования в них глинных минералов [8]. Новообразование может идти и в процессе трансформации почвенных минералов, и в процессе неосинтеза, существенно меняя свойства материнских пород.

С целью установления условий новообразования кристаллических фаз вторичных минералов в почвенных горизонтах было проведено большое число экспериментальных работ, моделирующих процессы трансформации минералов и их синтеза. Так, в 1957 г. Берестнева с соавт. [3] провела ряд экспериментов по получению алюмосиликатов из гидроокисей алюминия и кремнекислоты. Все полученные продукты были рентгеноаморфны. Изменение соотношений между Al_2O_3 и SiO_2 , а также величины pH не изменило структуры алюмокремниевых гелей. В результате проведенных работ авторы сделали заключение, что процессы кристаллизации в данных условиях, по-видимому, протекают чрезвычайно медленно и за время проведения экспериментов аморфные гели не успевают раскристаллизовываться.

Кристаллические фазы из минеральных гелей в почвенных условиях были получены рядом авторов [15, 17, 5 и др.]. Впоследствии авторами данной работы была показана возможность синтеза минерала монтмориллонитовой группы не только из минеральных гелей [9], но и из органико-минеральных соединений. Надо отметить, что во всех перечисленных работах хорошие раскристаллизованные продукты были получены только для минералов монтмориллонитовой группы, что согласуется с ранее высказанными Ковдой [7, 8] положениями: условия нейтральных и щелочных почв наиболее благоприятны для синтеза именно минералов монтмориллонитовой группы, потому что исходные компоненты для это-

го всегда существуют — это продукты выветривания биогенеза и компоненты почвенно-грунтовых и наземных вод. Ковда [8] указал, что «эффект такого соосаждения и накопления глин особенно заметен в поймах, в дельтах, в донных отложениях мелководий, в зоне капиллярной каймы гидроморфных почв. Конечно, этот процесс включает не только глинообразование, но и накопление различных других вторичных минералов».

До настоящего времени было проведено много экспериментальных работ по получению кристаллических фаз вторичных минералов не только для гелей, но и из тех или других растворов, например из совместных растворов $AlCl_3$ и Na_2SiO_3 [10, 23, 2, 13 и др.]. Во всех экспериментах,

Состав исходной грунтовой воды (почва дельты р. Кубани, Краснодарский стационар)

рН	CO ₂	HCO ₃	Cl	SO ₄	Ca	Mg	Na	K	Σ	Сухой остаток
	мг/л									
7,5	Нет	473,4	24,5	67,4	76,8	46,3	20,7	0,55	709,65	900,0

выполненных при нормальной температуре и давлении, полученные продукты были рентгеноаморфны. Парфенова [13] отмечает, что двухлетнее выдерживание гелей не привело к их кристаллизации, а лишь повысило их показатель преломления. Кристаллические фазы из растворов были получены Педро [14] методом выпаривания.

В настоящей статье приведены первые результаты экспериментальных исследований возможности образования глинных минералов непосредственно из почвенно-грунтовых вод, как это и предполагал Ковда [7, 8]. Эксперименты проводили с грунтовой водой, отобранной из почв Краснодарского рисоопытного стационара. Химический состав очищенной воды приведен в таблице.

Очистку от возможных примесей проводили последовательно методом отстаивания в течение 30 дней, а затем методом отгонки на центрифуге К-70 примерно 4—5 час. при 3000 об/мин.

После отстаивания и отгонки на центрифуге от возможных примесей воду залили в стеклянную литровую колбу с неплотно закрытой пробкой, которая выдерживалась на свету при комнатной температуре полтора года. За время эксперимента из раствора выпал осадок, величина рН раствора в конце эксперимента составила 5,5. Выпавший осадок был отделен от жидкой фазы, промыт и высушен. Цвет высушенного продукта белый с сероватым отливом. Высушенный продукт исследовали рентгенодифрактометрически и электронно-микроскопически.

Исследования проводили на установках УРС-55А (Fс-нефилтрованное излучение) и дифрактометре ДРОН-0,5 с использованием нефилтрованного медного излучения (вращение счетчика 1 град/мин) и образцов в виде капилляра диаметром 0,3 мм и ориентированных агрегатов. Последние приготавливали осаждением водных суспензий на предметные стекла.

Результаты исследований показали, что данный продукт в основном сложен кальцитом (рис. 1), к которому относятся рефлексы с d/n 3,01; 2,47; 2,08; 1,89; 1,86 Å и т. д. Кроме названных рефлексов на рентгенодифрактограмме в области малых углов выделяются сильный острый рефлекс со значением d/n 14,1 Å и очень слабые с d/n 7,0 и 4,75 Å. Под большими углами отражений отмечают рефлексы средней интенсивности — 3,59; 2,86 и 1,50 Å.

На рентгенодифрактограмме образца, обработанного соляной кислотой, характерные кальцитовые рефлексы отсутствуют (рис. 1), а первый 14 Å рефлекс стал намного интенсивней. Увеличили свою интенсивность

и рефлексы с d/n 7,19; 4,77; 3,59 и 2,87 Å, которые, вероятней всего, являются соответствующими 001 порядками от d/n 14,25 Å. Несмотря на общее увеличение интенсивностей вышеназванных рефлексов, все же интенсивность первого отражения с d/n 14,25 Å в несколько раз выше последующих.

Рентгенодифрактограммы, полученные от того же продукта после его нагревания при температуре 300°, показали смещение отражения с d/n

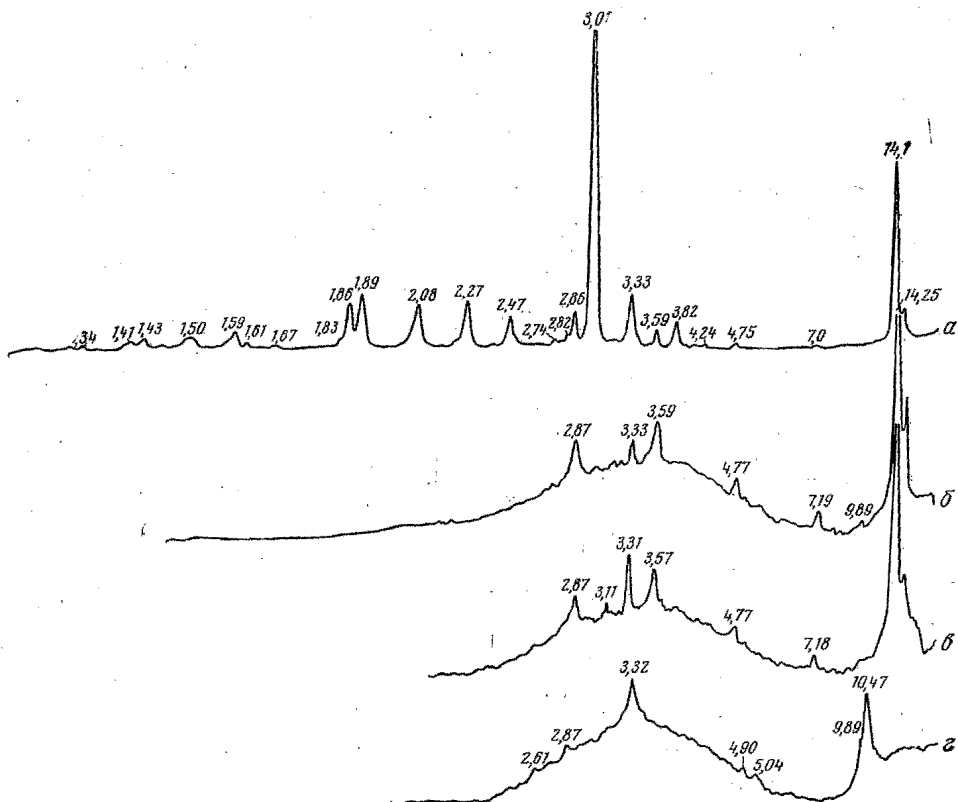


Рис. 1. Рентгенодифрактограмма вермикулита, синтезированного из компонентов грунтовой воды

а — естественный, б — естественный + HCl, в — обработанный HCl + этиленгликоль, г — обработанный HCl при 300°

от 14,25 до 10,47 Å; насыщение же продукта этиленгликолем не изменило местоположение данного рефлекса.

Наблюдаемые формы рефлексов (рис. 1), их значения d/n , соотношения интенсивностей, а также изменения местоположений рефлексов на рентгенодифрактограммах (относительно исходного) после нагревания образца при температуре 300° и неизменность этих рефлексов на рентгенодифрактограмме образца, насыщенного этиленгликолем, — все это характерно для вермикулитового минерала [16, 6].

Таким образом, можно сказать, что нам удалось получить из растворенных компонентов грунтовой воды глинный минерал вермикулит. Значение отражения 060, равное 1,50 Å, указывает на то, что полученный вермикулитовый минерал диоктаэдрического типа. Милло [12] приводит ряд работ, показывающих возможность нахождения вермикулитового минерала в почвах как в ди-, так и в триоктаэдрических формах.

На рентгенодифрактограмме полученного нами образца, обработанного соляной кислотой, кроме рефлексов, характеризующих вермикулитовый минерал, отмечаются слабые рефлексы 9,89 и 3,33 Å, почти не из-

меняющие своего положения при вышеупомянутых обработках (рис. 1). Возможно, данные рефлексы указывают на присутствие в образце второй фазы трехслойного неразбухающего продукта. Известно, что вермикулит образуется в основном по слюдам. Подобные процессы экспериментально при нормальных гидротермальных условиях были получены Трубиным [18], Бассетом [1] и др. В наших экспериментах в случае преобразования одной фазы в другую должна была бы отмечаться и переходная фаза — смешаннослойные образования, однако на наших рентгенодифрактограммах это не отмечается. Возможно, что эти две фазы являются самостоятельными продуктами. Еще Уивер [20] отмечал, что вермикулитовый минерал можно получить не только из слюд, но и из неслоистого материала — вулканического пепла.

В какой последовательности синтезировались наблюдаемые минералы, сказать пока трудно. По литературным данным известно, что триоктаэдрические минералы не трансформируются в вермикулиты при значительном содержании катионов калия в растворах. Присутствие же калия, наоборот, способствует образованию слюд [4, 11]. Поэтому, вероятней всего, трехслойный неразбухающий продукт стал синтезироваться после образования вермикулитового продукта, когда на постройку вышеназванных пакетов были израсходованы катионы магния и кальция [18, 21] и остаточный раствор относительно обогатился содержанием катиона калия.

Конечно, может возникнуть предположение, что вышеназванные два минерала не являются продуктами синтеза, а представляют собой осадок мельчайших частиц данных минералов, осевших из раствора за полтора года.

Мы изучали минералогический состав осадка, полученного при очистке грунтовой воды на центрифуге, минералогический состав выпаренного центрифугата и минералогический состав гор. В₂ данной почвы, на глубине которой отобрали грунтовую воду, в подфракциях 5—1, 1—0,5, 0,5—0,1 и <0,1 мк.

Осадок грунтовой воды (не более 20 мг/л), как показали рентгеновские исследования, представлен кальцитом, кварцем и аморфной фазой. Присутствие каких-либо глинных минералов в данном осадке рентгеновскими методами не отмечается. С целью обогащения осадка глинными минералами мы провели его «размучивание». На рентгенодифрактограмме выделенной более тонкой фракции отмечается присутствие в основном аморфной фазы и очень незначительного количества кварца. Отражений от каких-либо глинных минералов на последней рентгенодифрактограмме нет.

Рентгенодифрактограмма, полученная с осадка выпаренного центрифугата (рис. 1), также не имеет отражений, соответствующих глинным минералам. По наблюдаемым отражениям можно сказать, что данный осадок сложен хлористым натрием, кальцитом, арагонитом и алюмофосфорными минералами (состав алюмофосфорных минералов здесь не рассматривается). Качественная реакция на фосфор положительная. Минералогический состав образцов в зоне отбора грунтовой воды однотипен с соответствующими подфракциями (за исключением фракции 1—0,5 мк) выше- и нижележащих горизонтов и содержит монтмориллонит, хлорит, гидрослюду и каолинит. В отличие от других горизонтов в образцах фракции 1—0,5 мк гор. В₂ обнаружено присутствие вермикулита. По качественному содержанию основных минералов исследуемые подфракции разделяются на две группы [19]: 5—1 и 1—0,5 мк, сложенные хлоритом и гидрослюдой; и 0,5—0,1 и <0,1 мк, сложенные монтмориллонитом и гидрослюдой. Фракция <0,1 мк сложена в основном монтмориллонитом (>60%).

По данным Лазаренко [11] плотности вышеназванных минералов изменяются в пределах 1,73—2,9 для монтмориллонитов; 2,60—3,40 для

хлоритов; 2,2—2,9 для гидрослюд; 2,58—2,63 для каолинитов и 2,4—2,7 для вермикулитов. Грим [6] для этих же минералов приводит наиболее вероятные их размеры в диаметре 120 А — 0,2 мк для монтмориллонитов, 0,3—4 мк для каолинитов и 0,1—0,3 мк для гидрослюд, хлоритов и вермикулитов.

Зная эти данные, можно на центрифуге методом Шаймухаметова [22] выделить нужные размеры частиц. В нашем случае на центрифуге К-70 при 3000 об/мин взятой плотности 2,2 и 4—5 час. непрерывной работы выделялись фракции (размер выделенных фракций контролировали

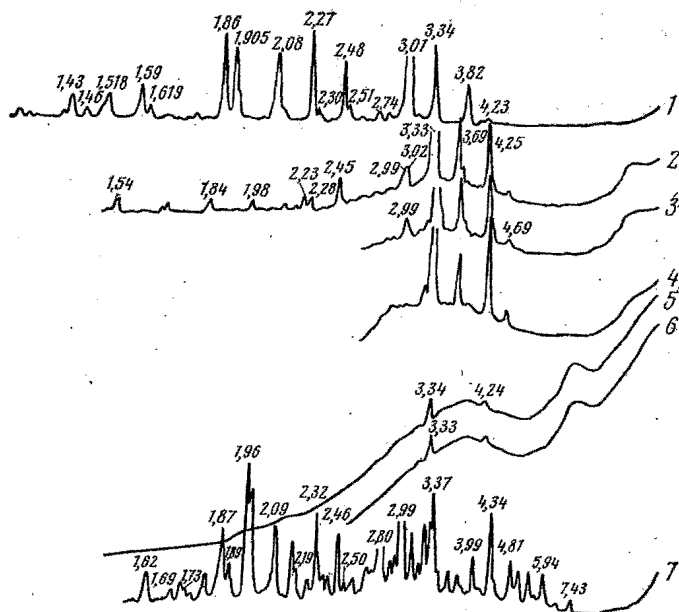


Рис. 2. Рентгенодифрактограммы осадка грунтовой воды
1 — естественный, 2 — естественный+HCl, 3 — обработанный HCl+этил-
ленгликоль, 4 — обработанный HCl при 500°, 5 — отмученная «тонкая»
фракция, 6 — «тонкая» фракция при 500°, 7 — осадок выпаренного цен-
трифугата

электронно-микроскопически) порядка 0,07—0,06 мк, т. е. 0,00007—0,00006 мм, что на порядок меньше возможных размеров гидрослюд, хлоритов и вермикулита. При данных условиях осаждения в грунтовой воде могли остаться [6] лишь монтмориллонитовые частицы. Можно предположить, что за время эксперимента под действием компонентов грунтовой воды (катионов магния и кальция) оставшиеся монтмориллонитовые частицы вермикулитизировались.

Во-первых, монтмориллонитовые частицы очень тонки, базальные отражения от них широкие [19] и при их вермикулитизации они не дадут больших агрегатов, а значит и таких острых рефлексов на рентгенодифрактограмме (рис. 2). Во-вторых, так как количество образовавшегося вермикулита значительное, то и исходного монтмориллонита в грунтовой воде должно быть соответствующее количество. Но рентгенодифрактограммы выпаренного осадка центрифугата (рис. 1) присутствие монтмориллонитового минерала или какого-либо другого глинного минерала в нем не подтверждают.

Размеры частиц образованного из компонентов грунтовой воды вермикулита по данным электронной микроскопии лежат в пределах 0,5—1 мк и в случае их нахождения в исходной грунтовой воде были бы при вышеуказанных условиях легко выделены на центрифуге.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно считать, что вермикулитовый минерал (рис. 1, 3) образовался за время эксперимента



Рис. 3. Электронно-микроскопический снимок полноразмерного вермикулита

спонтанно из растворенных компонентов грунтовой воды. Подобный же минерал в заметных количествах содержится в образцах гор. В₂ почв Краснодарской рисоопытной станции с 30-летним возделыванием монокультуры риса [19]. В этом горизонте отмечается самое высокое содержание (до 40%) фракций <0,1 мк, состоящих в основном из монтмориллонитового минерала, т. е. этот горизонт должен иметь самые плохие относительно других горизонтов физические свойства. Из-за низкой проницаемости гор. В₂ грунтовые воды будут большее

время находиться в его пределах и при соответствующем обогащении из последних будут образовываться те или другие минералы.

Процессы минералообразования из компонентов грунтовых вод в гидроморфных условиях могут протекать и в других почвенных горизонтах. Типы образующихся минералов будут определяться составом грунтовых вод и скоростью их обогащения. Возможно, что одни и те же грунтовые воды во времени будут давать варьирующий спектр новообразованных минералов.

Литература

1. Бассет В. А. Образование вермикулитового месторождения либби, монтана. В кн.: Вопросы минералогии глин. Изд-во иностр. лит., 1962.
2. Берестнева З. Я., Каргин В. А. Электронно-микроскопическое изучение алюмокремниевых гелей. Коллоидн. ж., т. 17, вып. 3, 1955.
3. Берестнева З. Я., Константинопольская М. Б., Каргин В. А. Об образовании кристаллических алюмосиликатов. Коллоидн. ж., т. 14, № 2, 1957.
4. Видулова М. Ф. Методическое руководство по петрографо-минералогическому изучению глин. М., Госгеолтехиздат, 1957.
5. Гранкуист У. Т., Поллак С. С. Синтез гекторита. В кн.: Вопросы минералогии глин. Изд-во иностр. лит., 1962.
6. Грим Р. Е. Минералогия глин. Изд-во иностр. лит., 1956.
7. Ковда В. А., Зимовец Б. А., Амчиславская А. Г. О гидрогенной аккумуляции соединений кремнезема и полуторных окислов в почвах Приамурья. Почвоведение, 1958, № 5.
8. Ковда В. А. Основы учения о почвах. «Наука», 1973.
9. Ковда В. А., Трубин А. И. К вопросу о влиянии гуминовых кислот на синтез минерала монтмориллонитовой группы. Почвоведение, 1977, № 2.
10. Курнаков Н. С., Берг Л. Г., Свейникова В. И. Пермутит и его свойства. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1937, № 6.
11. Лазаренко Е. К. Курс минералогии. «Высшая школа», 1971.
12. Милло Ж. Геология глин. «Недра», 1968.
13. Парфенова Е. И., Ярилова Е. А. Синтез аллофанонидов в лабораторных условиях при нормальной температуре и давлении. Почвоведение, 1957, № 4.
14. Педро Ж. Экспериментальные исследования геохимического выветривания кристаллических пород. «Мир», 1971.
15. Седлецкий И. Д. Генезис минералов монтмориллонитовой группы из почвенных коллоидов. Докл. АН СССР, т. 17, 1937.
16. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. «Мир», 1965.
17. Трубин А. И. Синтез монтмориллонитов. Тр. V Пленума всег. комис. по исслед. и использ. глин. Ашхабад, 1971.
18. Трубин А. И. Экспериментальные данные о влиянии катионов на слюды. Изв. АН ТуркмССР. Сер. физ.-техн., хим. и геол. наук, 1965, № 1.
19. Трубин А. И., Ковалевская И. С., Кожухарь Ю. Н., Орехова Е. В. Минералогическая характеристика илистых фракций лугово-черноземной почвы с 30-летним возделыванием монокультуры риса. В сб.: Химия почв рисовых полей. «Наука», 1976.

20. Уивер Ч. Е. Эффект и геологическое значение «фиксации» калия набухающими глинистыми минералами, образовавшимися из мусковита, биотита, хлорита и вулканического материала. В кн.: Вопросы минералогии глин. Изд-во иностр. лит., 1962.
21. Цепелев Н. С., Трубин А. И. К рентгеновским исследованиям минералогического состава и генезису глин пестроцветной и нижней угленосной свит Туаркыра. Изв. АН АзербССР. Сер. геол.-геогр. наук и нефти, 1963, № 3.
22. Шаймухаметов М. Ш., Воронина К. Л. Методика фракционирования органо-глинных комплексов почв с помощью лабораторных центрифуг. Почвоведение, 1972, № 8.
23. Raychaudhuri S. P., Datta N. B. Comparison of the properties of freshly precipitated and heated Aluminosilicates and Alumina and Silica gols. and of clay minerals. J. Phys. Chem., v. 49, N 1, 1945.

Институт агрохимии и
почвоведения АН СССР

Дата поступления
9.II.1977 г.

V. A. KOVDA, A. I. TRUBIN

**FORMATION OF A VERMICULITE MINERAL
FROM GROUND WATER COMPONENTS**

A possibility of vermiculite formation from components of ground water at normal temperature has been shown. X-ray diffraction characteristics are presented of the newly-formed mineral.
