

МИНЕРАЛОГИЯ

И. Д. СЕДЛЕЦКИЙ

**ПОЧВЕННЫЕ КОЛЛОИДНЫЕ МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ ГИДРАТОВ
ОКСИ АЛЮМИНИЯ**

(Представлено академиком Л. И. Прасоловым 10 IV 1938)

1. Выяснение генезиса коллоидных минералов группы гидратов окиси алюминия, как и нахождение их форм в разных почвенных типах, — задача, далеко еще не решенная и в то же время глубоко интересная. Предполагают, что при известных условиях разрушение алюмосиликатов в процессе выветривания и почвообразования ведет к образованию гидратов окиси алюминия, которые в зависимости от условий среды могут или входить в состав вновь образующихся почвенных силикатов* или же превращаться благодаря спонтанной кристаллизации в различные формы свободной коллоидной гидроокиси алюминия (бемит, гидраргиллит, диаспор и др.).

При этом изменение типа почвообразования может вести к замене одних форм гидроокиси алюминия другими (например в процессе миграции полуторных окислов в подзолистых почвах).

2. Однако проведенные до сих пор исследования коллоидных фракций < 2, 1 и 0.2 μ всего профиля северных подзолистых почв (Ленинградская область, Камчатка, террасы р. Камы и др.), субтропических подзолистых почв (Черноморское и Каспийское побережья), чаквинских красноземов, осолоделых солонцов, солодей и солонцеватых каштановых почв (Каспийская низменность и Нижнее Поволжье) не подтвердили такого предположения. Ни в одном случае не было обнаружено присутствие (даже в красноземах и в иллювиальных горизонтах подзолистых почв) гидраргиллита, бемита и т. д. Это заставляет предполагать, что повидимому в почвенных условиях минералы гидратов окиси алюминия находятся или в аморфном состоянии (что менее вероятно), или же в форме новых минералов, которые имеют иные интерференционные картины, чем диаспор, бемит и другие известные минералы этой группы. Это тем более вероятно, что на рентгенограммах почвенных коллоидов иногда присутствовали линии, которые не поддавались точной идентификации.

3. Для выяснения возможности кристаллизации аморфных гелей гидроокиси алюминия с образованием при этом новых форм коллоидных минералов этой группы нами были проведены следующие опыты.

Аморфный гель гидроокиси алюминия $Al(OH)_3$, полученный из раствора $Al_2(SO_4)_3$ осаждением щелочью с последующей отмывкой и высушиванием на воздухе, был оставлен в банках с притертой пробкой в лабораторных условиях при комнатной температуре и атмосферном давлении на шесть лет для кристаллизации.

* Педосиликаты.

Воздушно-сухой гель гидроокиси алюминия дал неполную интерференцию рентгеновских лучей, характерную для бемита. Спустя два года препарат дал весьма четкую дифракционную картину, отличную от рентгенограмм бемита, она была характерна для нового открытого Фрикке (1) минерала—байерита ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$). Химический состав препарата соответствовал формуле $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$; показатель преломления был типичен для байерита (1.578 ± 0.003). Небольшая часть препарата имела показатель преломления 1.585 ± 0.003 .

Согласно указаниям Фрикке (1) байерит является метастабильным минералом и скоро переходит в гидраргиллит.

В нашем случае байерит в течение последующих трех лет нахождения в лаборатории не обнаружил существенных изменений, которые могли бы быть зафиксированы на рентгенограммах, как признаки перехода его в гидраргиллит (таблица).

На рентгенограмме, полученной в 1937 г., заметно появление новых линий от больших углов, которые отсутствуют на рентгенограмме, полученной в 1934 г., но которые принадлежат байериту. Это указывает на то, что кристаллизация еще продолжается в направлении окончания оформления байерита (таблица).

1934 г.		1937 г.	
Брэгговские углы	Интенсивность	Брэгговские углы	Интенсивность
—	—	5°54'	Средняя
9°24'	Сильная	8°54'	Очень сильная
10°18'	Очень сильная	10°36'	»
13°45'	Сильная	13°36'	Сильная
16°42'	Слабая	16°30'	Слабая
18°33'	Средняя	18°42'	Средняя
20°12'	Очень сильная	19°54'	Очень сильная
—	—	22°42'	» слабая
24°15'	Средняя	23°51'	Средняя
26°36'	Сильная	26°21'	Сильная
28°31'	Очень слабая	28°36'	Слабая
29°54'	»	29°33'	»
32°05'	» сильная	32°00'	Сильная
33°33'	» слабая	33°33'	Слабая
35°02'	Средняя	35°09'	Средняя
39°33'	»	39°24'	Слабая
41°03'	Очень слабая	40°54'	Очень слабая
42°49'	»	42°30'	Слабая
44°09'	»	44°00'	Очень слабая
46°19'	»	46°18'	»
51°09'	»	51°06'	Слабая
—	—	53°24'	Очень слабая
—	—	58°54'	»
—	—	60°39'	»

4. Поиски байерита точно так же, как и поиски бемита, диаспора и других минералов этой группы в почвенных коллоидах, не увенчались до сих пор успехом, даже в почвах, богатых содержанием полуторных окислов (красноземы).

В полном согласии с этими данными рентгеноминералогического анализа находятся результаты термических исследований, полученных по методу дифференциальных кривых нагревания.

5. Коллоидные фракции (2 и 0.2 μ), выделенные из чаквинского краснозема путем отмучивания при рН=8, подвергались в воздушно-сухом виде изучению рентгеновскими лучами. Во всех случаях полученные рентгено-

граммы при излучении Fe $K\alpha$ имели «завуалированный вид», т. е. интерференционные линии были как бы покрыты сверху какой-то пленкой, сквозь которую эти линии с трудом пробивались и едва заметно выявлялись на рентгенограмме (казались слабо интенсивными). Эти же фракции, но предварительно обработанные 20% раствором соляной кислоты, давали более четкие рентгенограммы: «вуалирующий фон» становился меньше, и диффракционные кольца получались отчетливее.

Даже количество линий намного увеличивалось по сравнению с рентгенограммами необработанных образцов, на которых дебаевские кольца заметны лишь в первой половине рентгенограммы, ближе к первичному пучку, и совсем терялись во второй ее половине. При обработке соляной кислотой цвет коллоидов менялся из желтовато-коричневого на более светлый вплоть до серого.

Однако при такой обработке (20% HCl по методу Гедройца) разрушается около 50% вещества от сухой навески. Более слабые концентрации соляной кислоты (0.1*n*), а также щелочные растворы, хотя и разрушали меньшее количество вещества (4% для 0.1*n* HCl), но при этом не приводили к исчезновению вуалирующего фона на рентгенограммах.

Удовлетворительные результаты получены обработкой коллоидов раствором Тамма (смесь щавелевой кислоты и оксалата аммония, имеющего рН=3.25); при этом в раствор переходило 8% вещества. Химические анализы различных вытяжек показали, что в том случае, когда исчезал вуалирующий фон, в раствор переходило значительное количество полуторных* окислов (в том числе 3—5% Al_2O_3). При этом соединения алюминия находятся в красnozеме не в форме кристаллических минералов (ибо отсутствуют характерные для них интерференционные линии на рентгенограммах), но в каких-то особых соединениях с другими кристаллическими минералами почвы.

6. Можно было бы для объяснения этого явления предположить, что гидроокиси алюминия находятся в красnozемах в аморфном состоянии (облекая кристаллические частички), но этому противоречат наши опыты (приведенные выше), как и опыты многих других исследователей, указывающие, что спустя уже несколько часов после своего образования аморфная гидроокись алюминия кристаллизуется и переходит в бемит, а затем в байерит и т. д. Трудно поэтому допустить длительное существование в красnozемах аморфных соединений алюминия (полуторных окислов вообще). При этом для удаления аморфного глинозема из коллоидов не надо было бы применять столь энергичных реактивов.

7. Полуторные окислы повидимому покрывают тонкой пленкой поверхность (внешнюю и внутреннюю) кристаллических частиц, составленных коллоидными минералами группы монтмориллонита, каолина или другими почвенными минералами (педолитами)**.

Гипотетически можно предполагать, что расположение свободных гидратов окиси алюминия на кристаллической поверхности мицеллы (составленной кристаллическими минералами) приобретает упорядоченный характер: атомы алюминия, кислорода и гидроксилы как бы достраивают остов решетки основного коллоидного минерала (монтмориллонита, каолинита и т. д.). Однако достроенная часть пространственной решетки будет страдать неполнотой благодаря участию лишь атомов алюминия при отсутствии кремнезема. Наличие поверхностных сил и частые изменения почвенных условий могут привести к значительной деформации этого

* Роли соединений железа будет посвящено отдельное сообщение.

** Это явление может быть подобно тому, что наблюдали R. Herzog и W. Jancke⁽²⁾ при изучении древесины. Оказалось, что лигнин, покрывающий кристаллическую целлюлозу, не дает своих интерференционных линий, т. е. играет роль аморфного вещества.

«поверхностного слоя». Благодаря этому поверхностный слой будет иметь упорядоченное строение лишь в непосредственной близости к структуре основного минерала коллоидной частицы, тогда как более отдаленные части его будут образовывать периферические цепи, теряющие правильную геометрическую упорядоченность атомов. Наличие этого аморфного слоя объясняет наличие вуалирующего эффекта.

8. Можно также предположить, что упорядоченный слой, лежащий непосредственно на кристаллической поверхности коллоидной частицы, может представлять собой тонкую пленку бемита, байерита или гидраргиллита, но тесно связанных с кристаллической решеткой основного коллоидного минерала коллоидной частички. На кристаллическое состояние соединений алюминия и их тесную связь с минералами остова коллоидов указывает трудность отделения полуторных окислов от коллоидных минералов. Отсутствие интерференции рентгеновских лучей от этого слоя минералов может происходить от незначительной толщины слоя или же от того, что соединения глинозема достраивают решетку каолининовой частички, располагая свои атомы на поверхности каолинита так, что слой в целом приобретает вид каолининовой структуры.

Роль таких поверхностных (эпидермитных) минералов в почвах могут повидимому играть и органические коллоидные соединения, а также органоминеральные вещества и др.

Электроннографические исследования смогут однозначно решить изложенные выше вероятные предположения.

Лаборатория рентгено-минералогии
почвенных коллоидов.
Почвенный институт.
Академия Наук СССР.
Москва.

Поступило
11 IV 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Fricke, ZS. f. anorg. u. allgem. Chem., **175**, 249 (1928); **179**, 287(1929); **188**, 379 (1930); Kolloid-ZS., **69**, 312 (1934).