

12. Яцкевич С.В., Мамулина В.Д., Щеглов В.Б. Перспективы обнаружения коллекторов и ловушек в подсолевом палеозое внутренней части Прикаспийской впадины //Недра Поволжья и Прикаспия. – 2003. – Вып.34.
13. Фёдорова Н.Ф., Григоров В.А. Палеогеоморфологические предпосылки девонского осадконакопления на территории Астраханского свода //Недра Поволжья и Прикаспия. – 2003. – Вып.36.
14. Яцкевич С.В., Постнова Е.В., Умнова Л.Н. Литолого-стратиграфические и фациальные особенности разрезов подсолевого палеозоя Волго-Уральской нефтегазоносной провинции //Недра Поволжья и Прикаспия. – 2009. – Вып.57.
15. Яцкевич С.В., Постнова Е.В., Мамулина В.Д., Умнова Л.Н. Седиментационные модели основных литолого-формационных комплексов подсолевого палеозоя Волго-Уральской нефтегазоносной провинции //Недра Поволжья и Прикаспия. – 2009. – Вып.59.

УДК 546.621:631.48

РОЛЬ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ ПРИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ И ПЕРЕНОСЕ АЛЮМИНИЯ В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

© 2010 г. В.Ф. Салтыков
Саратовский госуниверситет

Общие сведения

о хемогенном переносе алюминия применительно к глиноземным породам

После доминирования химической теории образования бокситов А.Д. Архангельского (до конца 1950-х годов) наступил длительный период полного отрицания роли растворимых соединений алюминия в процессе формирования глиноземных пород. Это было обусловлено установлением факта инертного поведения этого элемента в близнеитральных по рН средах и малой его растворимостью в природных водах. Д.Г. Сапожников [13], вероятно, одним из первых вновь поднял вопрос о возможности миграции алюминия в зоне гипергенеза в виде органоминеральных и коллоидных соединений, которые извлекаются из коры выветривания и поставляются в природные воды, откуда они могли осаждаться на геохимических барьерах вследствие нейтрализации первичных кислых растворов. Это заключение Д.Г. Сапожникова было основано на результатах экспериментальных работ, проведенных в течение 1970-1980-х годов под руководством Л.А. Матвеевой [6-9], делавшей акцент на существовании противоположных точек зрения по вопросу влияния почвенных органических кислот на геохимию алюминия в зоне гипергенеза. Одни исследова-

тели отмечали их значимость при накоплении глинозема в латеритных почвах и корах выветривания, а также его одновременный вынос, что было обосновано в работах почвоведов. Другие же отрицали эту роль, основываясь на латеритной теории бокситообразования, согласно которой главное значение имел промывной режим вод, обогащенных CO_2 . В работе [7, с.107] Л.А. Матвеева пишет, что "существование диаметрально противоположных точек зрения в геологической литературе по вопросу участия органических соединений в образовании бокситов и их дальнейшем преобразовании у большинства исследователей является свидетельством неполноты наших знаний о составе и свойствах органоминеральных (в том числе и гумусовых) соединений алюминия и широте их распространения в природе". В то же время она ссылалась на многочисленные работы почвоведов и биохимиков по исследованию почвенных кислот [1-4; 11 и др.]. Сюда же следует добавить статьи по геохимии алюминия О.Ф. Сафоновой [14], А. Виоланта и П.М. Хуанга [18], К. Иноу и П.М. Хуанга [16] и по взаимодействию алюминия с органическими веществами в природных водах [5, 15, 17].

По отношению к таким хемогенным продуктам, какими являются аллофан-гибб-

ситовые породы подмосковного типа, вообще не применялась концепция миграции алюминия в виде органоминеральных и коллоидных соединений. Лишь Б.М. Михайлов в общей форме отметил их вероятную роль, основываясь на отсутствии гипса в подстилающих известняках и значительных скоплениях окисленных сульфидов в покрывающих глинах Подмосковья [10]. Критика обычно применяемой сернокислотной гипотезы для объяснения происхождения этих хемогенных аллитов приведена в работе [12], где показана ограниченность миграции алюминия в сернокислых средах, так как она регламентируется образованием труднорастворимых сульфатов.

Учитывая все вышесказанное, целесообразно привести краткую характеристику почвенных кислот, установить условия выноса алюминия при разложении алюмосиликатов, его переноса и последующего осаждения на геохимическом барьере, чтобы лучше понять механизмы формирования аллофан-гиббситовых пород.

Основные свойства почвенных органических кислот

Почва представляет собой мощную и сложную биогеохимическую систему, подверженную сквозному промыванию атмосферными осадками. Главными компонентами являются гумусовые вещества, которые частично переходят в поверхностные воды. Они образуются за счет разложения органических остатков. Л.А. Александрова в работе [1] пишет о следующих масштабах накопления органического вещества: 4-30 т/га в тундре, 30-350 т/га в умеренной климатической зоне и 500-1700 т/га в тропиках; основное значение имеет наземное опадение, которое формирует подстилку под деревьями. Гумификация является, по сути, биохимическим процессом, происходящим при участии микроорганизмов, кислорода воздуха и воды. Разложение начинается с гидролитического расщепления органических молекул, но при избытке влаги оно замедляется с одновременным увеличением выхода фульво-

кислот (ФК) по сравнению с гуминовыми (ГК), причем первые в основном накапливаются в глинах и алевролитах.

Вода выносит продукты распада алюмосиликатов в виде положительно заряженных золь алюминия и железа, удаляемых из отрицательно заряженной почвы. В результате образуются истинные и коллоидные растворы, которые и обуславливают последующую миграцию химических элементов. В то же время С.Дж. Боггс и другие [15] указывали на небольшую концентрацию органического вещества в водах тропиков (до 10 мг/л). В.В. Пономарёва [11] подчеркивала сложный характер состава природных вод. Дожди, попадая в почву, сразу же меняют свой состав и становятся кислыми. Она давала общую схему связи: климат → растительность → почвы → воды, которая в целом определяет зональность в распространении различных типов почв, отличающихся эффективностью разложения органических остатков с образованием разных кислот.

Гумусовые вещества составляют 85-90 % всего объема почвенной органики. Основным процессом гумификации является карбоксилирование остатков. Гумусовые кислоты – это гетерогенные и полидисперсные системы высокомолекулярных соединений, отдельные фракции которых различаются по молекулярному весу, подвижности, растворимости, структуре и отчасти по составу. Обычно они подразделяются на черно-бурые ГК и более светлоокрашенные ФК, причем последние более растворимы по всему интервалу рН, тогда как первые выпадают в осадок при рН < 3. Для них характерно развитие полиморфных модификаций и коллоидов, имеющих отрицательный заряд. Они относятся к сильным кислотам. Наличие в их структуре карбоксильных (COOH) и гидроксильных (OH) группировок обуславливает образование многочисленных водородных связей, в результате формируются коллоиды. Это приводит к созданию циклических структур, в которых металлы

находятся в анионной части, но не проявляют себя в качестве катионов. Различаются три типа связей: ионная (гетерополярная), электростатическая за счет притяжения двух ионов и координационная (донорно-акцепторная), причем донорами являются лиганды (L), а акцепторами – металлы (Me). Последние часто содержатся в виде аквагидрокомплексов. Железо входит во внутреннюю сферу хелата и не способно к обменным реакциям, а Al, Zn, Mn, Ni установлены и во внутренней, и во внешней сферах. Эти особенности и определяют миграционные возможности элементов: максимальной способностью обладают Al- и Fe-фульватные соединения, при этом 1 г ФК может связать до 250 мг Fe и до 140 мг Al. Для ГК величины иные: 50-150 мг Fe и 25-55 мг Al. В составе гумусовых кислот преобладают C, O, N, H, но они могут содержать до 1,5 % S. Связи Fe и Al осуществляются через карбоксилы и гидроксилы, при этом они для Al более прочные. Г.М. Варшал с соавторами [5] отметили, что комплексы Fe^{3+} и Al^{3+} увеличивают их миграцию на 2-3 порядка по сравнению с гидроокисными соединениями. Комплексообразование носит ступенчатый характер.

Почвоведы подчеркивали высокую динамичность почвенной системы и постоянное обновление в ней органической части. Оптимальные условия для развития почв: температура 30-35 °C и обильная увлажненность (до 80 %). Последняя может создать анаэробную обстановку, которая замедляет интенсивность полной минерализации, т. е. перевод органических кислот в смесь CO_2 и H_2O , при этом образуется больше ФК, чем ГК. Но в болотах процессы разложения органики могут совсем затухать. Однако в случае малой величины наземного опадения минерализация превалирует над гумификацией. Следовательно, доля гумуса в почве в значительной мере определяется климатическими факторами, влияющими на состав растительности и интенсивность ее последующего преобразования.

С.Дж. Боггс и его коллеги показали, что тенденцию металлов к образованию хелатов с определенными лигандами можно измерить условной константой стабильности $[MeL]/[Me][L]$. Они считали, что наиболее сильными связями обладает Fe^{3+} , промежуточными – Al^{3+} и достаточно слабыми – Ni, Cr, Zn, Mn, Co. Изменение концентраций Me выражается отношением $[Me]/[ФК]$ или $[ГК]$. Их уменьшение обуславливает увеличение стабильности комплекса. О факторе разбавления растворов писала В.В. Пономарева: при разбавлении в 16 раз диссоциация ФК возрастает вдвое, при этом подвижность железа больше таковой для алюминия. Но когда на 1 весовую часть ФК приходится менее 10 весовых частей Fe_2O_3 , осаждающее действие ФК на золь Fe сменяется стабилизирующим эффектом. Полное осаждение происходит, когда 1 весовая часть ФК приходится на 3 весовые части Al, что отмечено при pH 4,5. Для железа величина pH возрастает до 5,8, т. е. эти элементы могут разделяться в процессе эволюции растворов. При большом избытке ФК в осадок выпадает Al. По мере снижения отношения ФК: Fe_2O_3 содержания Al уменьшаются, а Fe увеличиваются и они подавляют осаждение Al.

Вынос алюминия в процессе разложения алюмосиликатов, его транспортировка и последующее осаждение

Эти вопросы детально исследованы Л.А. Матвеевой с коллегами [9], которые свои экспериментальные результаты сравнили с опубликованными данными Л.Н. Александровой и В.В. Пономаревой. Они прежде всего отметили необходимость изучения процессов выноса алюминия. Это связано с проблемой прогнозирования и поисков новых месторождений глинозема, тем более что условия формирования осадочного типа не до конца оказались выясненными, так как огромная масса алюминия теряется породами при выветривании. При интенсивном водообмене происходит формирование сокращенных профилей выветривания. В этих

же условиях полностью разлагаются алюмосиликаты, причем существенно возрастает значение органического вещества в процессах выноса и переноса алюминия. Авторы установили ряд минералов по степени разложения: нефелин > лабрадор > биотит > альбит > мусковит > каолинит (в зависимости от совершенства его структуры) при использовании в экспериментах гумусовых кислот различного происхождения. Основным выводом исследования состоит в обосновании высокой устойчивости комплексов алюминия и железа, прежде всего, с ФК. Интенсивность разложения минералов под воздействием ГК значительно слабее, чем ФК. Для ФК она близка к действию серной кислоты. По мнению авторов, можно считать доказанным, что почвенные кислоты способны разрушать алюмосиликаты и глубоко преобразовывать минералы и породы.

Л.А. Матвеева и ее коллеги показали, что гиббсит растворим по всему интервалу рН (3-11), когда взаимодействует с ФК. Однако в случае содержания значительных количеств иона Ca^{2+} в растворе происходит разрушение комплекса с выделением Al. Ранее этот факт экспериментально установлен В.В. Пономарёвой, а позднее О.Ф. Сафоновой. Как следует из статьи [14], при избытке ионов Ca^{2+} в растворе наблюдается полное осаждение растворенного алюминия, и чем длительнее период взаимодействия алюмофульватного комплекса с известняками, тем меньшее количество Ca^{2+} требуется для осаждения алюминия. В этом состоит значение карбонатных пород как геохимического барьера.

Судя по результатам экспериментов, при разрушении алюмосиликатов происходит не только существенный вынос алюминия, но и отделение его от кремния, который обладает меньшей подвижностью, так как практически не образует комплексов с ФК в отличие от Al (по крайней мере, их существование убедительно не доказано). Большая сложность при изучении процессов вывет-

ривания в том, что большинство химических реакций (разрушение минералов, выщелачивание, гидратация, гидролиз, комплексообразование) происходит почти одновременно, и полный результат зависит от множества факторов. Мобилизация алюминия из минералов связана также с их структурными особенностями, формой вхождения, типа связей и его координацией в полиэдрах. Наиболее прочными связями являются Si–O–Si, более подвержены разрыву ионные связи.

Растворимые хелаты Al и Fe могут диффундировать из поверхностного реакционного слоя в свободный объем воды и приобретать тем самым возможность к перемещению. Однако Л.А. Матвеева и ее коллеги считали маловероятным перенос на большие расстояния, но удаление алюминия из коры выветривания полагали обоснованным по результатам своих исследований. В то же время они отметили, что опыты проводились в относительно чистых системах, тогда как природные растворы имеют более сложный и многокомпонентный состав, поэтому смогут смещаться границы областей осаждения Al и Fe.

А. Виолант и П.М. Хуанг [18] исследовали эффективность различных лигандов в содействии продуктов осаждения алюминия. Они экспериментально показали сдерживание их присутствия на кристаллизацию полиморфных модификаций гидроксида алюминия, чему способствует повышение молярного отношения лиганд/алюминий, в результате чего образуются псевдобемит или рентгеноаморфное вещество. Наименьшая величина находится в диапазоне 0,02-15. При этом более сдерживающим эффектом обладали многозубчатые и большие (по молекулярному весу) лиганды по сравнению с лигандами меньших размеров, обладающими относительно малым числом функциональных групп. Следовательно, их состав влияет на скорость кристаллизации гидроксида алюминия, причем он выражен в большей степени, чем величина рН.

К. Иноу и П.М. Хуанг [16] установили роль ФК при образовании аллофана. При их концентрации более 300 мг/л значительно нарушается взаимодействие золя кремнезема с гидроксоионами алюминия, что затрудняет формирование минерала. Этими данными в определенной степени подтверждается разделение времени образования гиббсита и аллофана в процессе эволюции материнских растворов. Н.М. Джонсон и другие [17] при изучении гидрогеохимии кислых подземных вод на лесном полигоне проследили их нейтрализацию на разных частях рельефа. На первом этапе процесс обусловлен растворением алюминия в почвах с образованием вод с рН 4,7-5,2, содержащих 0,2-0,7 мг/л Al. Они существуют довольно долгое время в водотоках. В их верхних частях доминируют мономерные формы Al, но ниже по течению возрастает значение органоминеральных комплексов, причем доля сульфатных соединений мала, хотя содержание SO_4 достигает 2,87 мг/л. Авторы отметили хорошую корреляцию $C_{орг.}$ – комплексы Al в воде при концентрации $C_{орг.}$ в диапазоне 2-4 мг/л и считали, что водный путь является критическим фактором при нейтрализации поверхностных вод района, на площади которого выпадает осадков в количестве 1300 мм/год.

Таким образом, представленный обзор результатов экспериментальных исследований и данных наблюдений в природных обстановках свидетельствует о большой значимости почвенных органических кислот при выщелачивании алюминия и его последующей транспортировке в поверхностных водах. При этом происходит отделение этого элемента от кремния, который не образует комплексов с ФК или ГК. Области осаждения алюминия и железа сдвинуты по шкале рН: разрушение алюмофульватных комплексов для первого элемента происходит при более низких величинах рН (4,5), тогда как для железа максимум приходится на значение 5,8.

Главный осадитель – кальций. Гуминовые кислоты он связывает уже при рН по-

рядка 3, вследствие чего органика накапливается в черноземах. Из фульватных растворов осаждение алюминия регламентируется как количеством иона Ca^{2+} , так и временем взаимодействия растворов с известняками, выполняющими функцию геохимического барьера.

По сравнению с сернокислыми растворами, разгрузка которых определяется высаживанием труднорастворимых сульфатов, из-за чего значительно снижается подвижность алюминия, органоминеральные комплексы существуют длительное время, если не взаимодействуют с карбонатами. При этом разбавление способствует устойчивости комплексов. Учитывая повсеместное распространение почв и ограниченность содержания в осадочных породах сульфидов как источников образования серной кислоты, можно утверждать, что значимость переноса хелатов намного выше по сравнению с сульфатными соединениями. В случае воздействия сернокислых растворов обязательно наличие гипса в известняках, тогда как минерализация органических кислот сводится к образованию CO_2 и H_2O , т. е. к формированию слабокислых вод, вызывающих частичное растворение известняков, что и наблюдается в районах развития аллофан-гиббситовых пород. Определение $C_{орг.}$ в этих хелатах Поволжья выявило его низкое содержание в диапазоне 0,03-0,10 %, причем он был установлен как в рядовых, так и в бороздовых пробах. Некоторое увеличение концентраций $C_{орг.}$ приурочено к подошве рудной залежи. Зависимость между количеством $C_{орг.}$ и Al_2O_3 осталась не выясненной.

Заключение

Из изложенных материалов следует, что почвенные органические кислоты являются главными при выщелачивании и переносе алюминия, накапливающегося при разрушении алюмофульватных комплексов при взаимодействии с известняками. Без учета фактора их влияния трудно понять образование аллофан-гиббситовых пород.

При тщательном рассмотрении контактной зоны между подстилающими известняками и аллофан-гиббситовыми породами было обнаружено, что ранний гипс замещается гиббситом (по наблюдениям в шлифах), при этом он встречается в виде редкой примеси и его количество невелико – 0,5 %. В то же время в низах рудной залежи прослеживается слой рудоносных пород мощностью до 1 м, сложенных глобулами почти мономинерального гиббсита (его содержание достигает 95 %) с небольшой примесью аллофана и отсутствием гетита. И только выше по разрезу, когда концентрации Al и Si в растворах выравниваются, наблюдаются близкие количества

гиббсита и аллофана. В верхах залежи отмечается увеличение значимости гетита.

Такая последовательность минералообразования противоречит сернокислотной гипотезе, но хорошо согласуется с применением органической миграции алюминия в зоне гипергенеза. В этом случае находит свое объяснение существенное преобладание гиббсита в низах залежи (реакционная зона) по отношению к аллофану. Содержащаяся незначительная примесь серы в фульватных комплексах обуславливает образование раннего гипса, который быстро разрушается при осаждении гиббсита по мере увеличения рН исходных растворов.

Л и т е р а т у р а

1. Александрова Л.Н. Процессы гумусообразования в почве //Гумусовые вещества в почве (Зап. Ленинград. СХИ). – 1970. – Т.142. – С.26-82.
2. Александрова Л.Н., Дорфман Э.М., Юрлова О.В. Органоминеральные производные гумусовых веществ в почве //Гумусовые вещества в почве (Зап. Ленинград. СХИ). – 1970. – Т.142. – С.157-197.
3. Александрова Л.Н., Люжин М.Ф. Источники гумусовых веществ в почве //Гумусовые вещества в почве (Зап. Ленинград. СХИ). – 1970. – Т.142. – С.5-25.
4. Александрова Л.Н., Найдёнова О.А. Состав и природа гумусовых веществ почв //Гумусовые вещества в почве (Зап. Ленинград. СХИ). – 1970. – Т.142. – С.83-156.
5. Варшал Г.М., Кощева И.Я., Сироткина И.С. и др. Изучение органических веществ поверхностных вод и их взаимодействие с ионами металлов //Геохимия. – 1979. – № 4. – С.598-608.
6. Матвеева Л.А. Свойства органоинеральных соединений и их роль в процессах выветривания //Рудоносные коры выветривания. – М.: Наука, 1974. – С.297-306.
7. Матвеева Л.А. Экспериментальные данные о влиянии природных органических соединений на миграционные свойства и формы осаждения алюминия из растворов //Проблемы осадочной геологии докембрия. – М.: Наука, 1981. – Вып.7. – Кн.2. – С.106-114.
8. Матвеева Л.А., Васильева Л.А., Неклюдова Е.А., Рождественская З.С. Влияние почвенных органических кислот на поведение алюминия в разбавленных растворах //Кора выветривания. – 1978. – Вып.16. – С.212-229.
9. Матвеева Л.А., Соколова Е.И., Рождественская З.С. Экспериментальное изучение выноса алюминия в зоне гипергенеза. – М.: Наука, 1975.
10. Михайлов Б.М. О терминологии глиноземных пород //Литология и полезные ископаемые. – 1982. – № 5. – С.92-100.
11. Пономарёва В.В. Теория подзолообразовательного процесса (биохимические аспекты). – М.: Наука, 1964.
12. Салтыков В.Ф. Общие вопросы происхождения аллофан-гиббситовых пород //Недра Поволжья и Прикаспия. – 2009. – Вып.57. – С.29-36.
13. Сапожников Д.Г. Об особенностях состава и условиях образования осадочных бокситов платформенных областей //Месторождения бокситов и их связь с выветриванием. – Алма-Ата: КазахИМС, 1983. – С.5-19.

14. Сафонова О.Ф. О подвижности алюминия в комплексе с фульвокислотами в присутствии кальция (по экспериментальным данным) //Литология и полезные ископаемые. – 1978. – № 5. – С.111-116.
15. Boggs S.Jr., Livermore D.G., Seitz M.G. Humic macromolecules in natural waters //J. Macromol. Sci. – 1985. – № 4. – P.599-655.
16. Inoue K., Huang P.M. Effect of humic and fulvic acids on the formation of allophone //Proc. Clay Conf. Bloomington. – 1987. – P.221-226.
17. Johnson N.M., Driscoll C.T., Eaton J.S. et al. Acid rain, dissolved aluminium and chemical weathering at Hubbard Brook Experimental Forest, New Hampshire //Geochim. et Cosmochim. Acta. – 1981. – V.45. – № 9. – P.1421-1437.
18. Violante A., Huang P.M. Influence of inorganic and organic ligands on the formation of aluminium hydroxides and oxyhydroxides //Clays and Clay Mineral. – 1985. – V.33. – № 3. – P.181-192.

УДК 553.63:553.98 (470.4/.5)

**ПАЛЕОГЕОГРАФИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ
ПЕРМСКОГО ЭТАПА СОЛЕНАКОПЛЕНИЯ В ОБРАМЛЕНИИ
ПРИКАСПИЙСКОЙ ВПАДИНЫ И ПРЕДУРАЛЬСКОМ ПРОГИБЕ**

© 2010 г. Ю.А. Писаренко, О.П. Гончаренко, В.Ю. Писаренко,
О.С. Киреенко, Т.Г. Карпова
ФГУП "Нижне-Волжский НИИ геологии и геофизики"

В статье сделана попытка создания согласованной модели пермского этапа соленакопления по территориям Волго-Уральской антеклизы, Прикаспийской впадины и Предуральского прогиба на основе анализа уже накопленных модельных представлений других исследователей, большого объема данных бурения около 3000 скважин на рассматриваемой территории. Для создания уточненной модели пермского соленакопления использовалась разработанная в Нижне-Волжском НИИ геологии и геофизики ритмостратиграфическая схема соленосной и подсолевой карбонатно-сульфатной толщ (рис.1), составлены схемы расчленения и сопоставления разрезов скважин "шаг за шагом", в результате чего стратифицированы выделяемые реперные пласты, восстановлены литолого-фациальные ряды, определено значение тектонических и седиментационных структуроформирующих факторов. При разработке модели использованы материалы В.С. Деревягина и его соавторов [2].

По полученным данным впервые по юго-восточной части Русской плиты построены литолого-фациальные карты отдельных этапов соленакопления, установлены факты пространственной миграции соленодного бассейна во времени, на основе которых возможен более надежный прогноз перспективных на горно-химическое сырье районов в пределах рассматриваемой территории, подсолевых палеоподнятий – объектов для скопления углеводородов.

Волгоградский этап соленакопления. По результатам анализа данных бурения по прибрежной зоне Прикаспийской впадины и ближайшему ее обрамлению установлено, что соленакопление началось с отложения каменной соли волгоградской свиты (рис.2). По мере заполнения впадины площадь ее накопления расширялась и захватывала наиболее опущенную в это время северную прибрежную часть (Дальнее Саратовское Заволжье, уральский и оренбургский участки, соответствующие в тектоническом пла-