

О ПОВЕДЕНИИ ТИТАНА В ПРОЦЕССЕ ВЫВЕТРИВАНИЯ ГРАНОДИОРИТОВ**А.Л. Котельникова**

Геохимия титана в зоне гипергенеза до сих пор остается недостаточно изученной, в связи с господствующим постулатом о крайне низкой миграционной способности титана в природных процессах. В то же время существуют довольно многочисленные данные, полученные различными авторами, об увеличении подвижности титана в воде и водных растворах в присутствии анионов, в кислых или щелочных растворах при нормальных и повышенных температурах (см. обзор литературы – [Котельникова, 1999]).

Имеющиеся сведения о повышенных концентрациях титана в верхних частях почвенного профиля [Булатов, 1976] и в подзолистых палеопочвах [Claude, 1983], согласующиеся с нашими данными о распределении титана по

почвенному профилю, сформированному по гранодиоритам Большесидельниковского массива (Средний Урал), а также сведения о накоплении титана растениями, особенно прикорневой частью и почвенными животными [Добровольский, 2001], послужили поводом для анализа поведения титана в процессе выветривания гранодиоритов.

Профиль коры выветривания и распределение титана представлены на рисунке. Минералогические исследования проведены методами РГА (Т.Я. Гуляева) и ДТА (В.Г. Петрищева); химический состав вещества определялся оптическими и химическими методами. Результаты приведены в табл. 1 и 2. Таблицы составлены на основе [Котельникова, 2001] и включают в себя некоторые дополнения и изменения.

Минеральный состав гранодиорита и продуктов его выветривания в мас. %

Минералы	A ₀	A ₁	B	C	Исходн. гранод.
Плагиоклаз	15	15	15	20	30
Кварц (РГА)	15	10	5	5	15
Кварц и аморфный кремнезем (ДТА)	30	15	20	10	-
Амфибол	5	5	5	10	15
Эпидот	10	10	10	10	15
Биотит	-	-	-	-	25
Гидрослюда	5	5	5	10	-
Сфен	5	-	-	10	-
Септехлорит	7	15	10	5	-
Монтмориллонит	15	30	35	20	-
Органическое в-во	2	1	0.5	0.5	-

Таблица 2

Химический состав гранодиорита и продуктов его выветривания (мас. %)

	A ₀	A ₁	B	C	Исходн. гранод.
Na ₂ O**	1.12	1.54	1.85	2.00	2.36
MgO*	3.96	4.43	3.90	4.95	2.85
Al ₂ O ₃	10.63	15.58	19.27	16.99	16.59
SiO ₂	66.76	58.44	55.76	56.55	65.35
P ₂ O ₅	0.07	0.15	0.27	0.30	0.16
K ₂ O	1.28	1.27	0.98	1.06	2.17
CaO	4.30	3.95	4.77	5.50	3.51
TiO ₂	1.090	0.982	0.891	1.13	0.516
V	0.015	0.013	0.010	0.012	0.006
Cr	0.054	0.026	0.012	0.015	0.005
MnO	0.323	0.168	0.102	0.150	0.058
Fe _{общ}	7.38	8.12	7.02	7.42	3.86
ППП	3.71	5.51	4.64	3.17	0.19
Σ	100.69	100.18	99.48	99.23	98.43
FeO**	1.39	1.21	1.04	1.74	1.04

Примечание. * – РСФ-метод, СРМ-18 (В.П. Власов, Н.П. Горбунова). ** – химические методы (Г.С. Неупокоева)

В профиле отсутствуют собственные минералы окисленной формы железа Fe (III). Гидрогетит обнаружен только в слое (С) в жилородных проявлениях. Цемент прожилка состоит из следующих минералов (ДТА, аналитик В.Петрищева): плагиоклаз (до 25 %), кварц (25 %), амфибол (5 %), биотит (10 %), гидрослюда (10 %), тальк (5 %), железистый хлорит (10 %), гидрогетит (10 %).

Качественный состав вторичных продуктов, формирующихся при разрушении гранодиоритов Большесидельниковского массива, включая минеральный состав элементов окисления, свидетельствует о существовании двух типов геохимических обстановок, в которых протекали процессы выветривания: 1) полностью открытая система по отношению к газовым компонентам атмосферы; 2) относительно закрытая система по газовым компонентам атмосферы.

Второй тип геохимической обстановки возникает тогда, когда фильтрат, по мере просачивания и реакций с породами, постепенно теряет непосредственный контакт с атмосферой. При этом кислород, расходуемый на реакции с минералами, не восполняется, тогда как углекислый газ дополнительно образуется за счет окисления органического вещества и продуктов метаболизма почвенной биоты. Такие условия могут создаваться при избыточном переувлажнении почвенных горизонтов, заболачивании, образовании временных водоемов [Кашик, 1988]. Уменьшению интенсивности водообмена могло служить образование корки окисления, аналогичной по составу окисленному прожилку в слое (С). Образование корки могло приводить к возникновению застойных, плохо аэрируемых зон.

В случае Большесидельниковского массива формируется неполный профиль выветривания: в верхней части профиля наблюдается кремнезем-монтмориллонит-септехлоритовая зона (A_0), затем монтмориллонит-септехлорит-кремнеземистая зона (A_1 и В) и, наконец, монтмориллонит-септехлоритовая зона (С) (рис.). В верхней части профиля отсутствуют гетит-гипситовая и гетит-каолинитовая зоны.

В соответствии с данными физико-химического моделирования процесса выветривания гранодиорита [Кашик, 1988] аналогичный профиль возникает в относительно закрытой по газовым компонентам атмосферы системе при следующих условиях: $0 \leq P_{CO_2} \leq n \text{ Ч } 10^{-2} \text{ атм}$; $-5 \leq \lg m_{HCO_3} \leq -3$; $6 \leq pH \leq 11$; $-0.5 \leq Eh \leq 0$ и $-6 \leq \lg x \leq -3$, где x – глубина процесса.

Отсутствие гидроксидов железа и алюминия в верхней части профиля может быть связано с выносом Fe^{3+} и Al^{3+} из верхних горизонтов в нижние атмосферными водами в

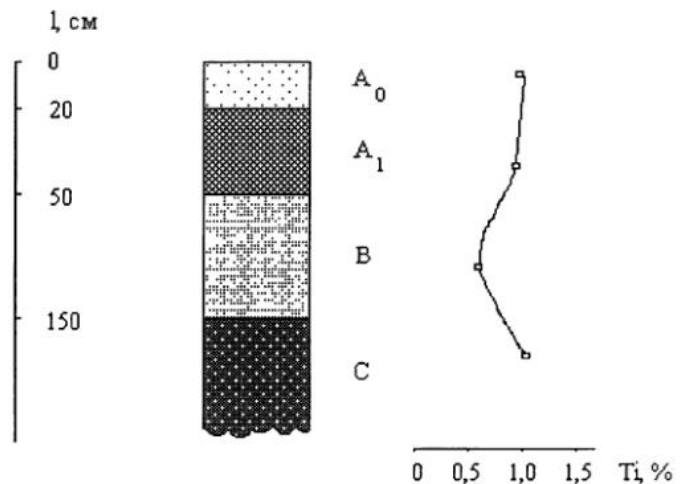
условиях относительно низких $pH \geq 4$ в виде органических комплексов [Крайнов, 1992]. В этих условиях аморфный SiO_2 малоустойчив. Он также частично растворяется органическими кислотами и мигрирует в виде $H_4SiO_4^0$ в нижние горизонты, накапливаясь в зоне (В) при нейтрализации кислых растворов. В то же время наблюдаемое концентрирование аморфного SiO_2 в зоне (A_0) может быть связано с жизнедеятельностью биоты.

В рассматриваемом профиле выветривания наблюдается образование собственного минерала титана – титанита в (A_0) и (С) зонах, что сопоставимо с экспериментальными работами [Hayward, 1983], в которых вторичный титанит был получен на поверхности синтетического стекла состава $CaTiSiO_5$, либо природного титанита в результате обработки их водным раствором с высоким содержанием Са, при $pH = 8,0-9,0$ и температуре $100^\circ C$. Образование карбонатов в условиях выветривания Большесидельниковского гранодиоритового массива не происходит из-за особой роли титана в гипергенных процессах. В связи с этим, интересно рассмотреть поведение титана в геохимических условиях, соответствующих образованию данного профиля выветривания.

Как известно, титан является элементом-гидролизатом. В водных растворах при $4 \leq pH \leq 8$ и отсутствии анионов-комплексобразователей при нормальных условиях существует в виде комплекса $[Ti(OH)_4(H_2O)_2]^0$, образующегося посредством многоступенчатого гидролиза из частицы $Ti(H_2O)_6^{4+}$. Известно, что титан в водных растворах склонен к полимеризации. Возникновение полимеров начинается с концентрации титана около $1 \cdot 10^{-4}$ моль/кг H_2O , и уже при $1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг H_2O титан существует пре-

Профиль коры выветривания, сформированный по гранодиоритам Большесидельниковского массива (Средний Урал).

A_0 – почвенный слой (серые лесные почвы); A_1 – подпочвенный слой; В – переходная часть почвенного профиля; С – выветрелый гранодиорит с элементами окисления; распределение титана вдоль по профилю (ЭСА, аналитик Козлова Г.Г.)

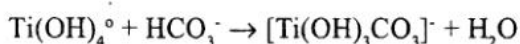


Константы нестойкости гидроксокомплексов титана
[Набиванец, 1964]

Вид частиц	pK_n
$Ti(OH)^{3+}$	17,96
$Ti(OH)_2^{2+}$	35,17
$Ti(OH)_3^+$	47,68
$Ti(OH)_4^0$	58,68

имущественно в виде полимеров вида $Ti_n O_m$ [Годнева, 1980]. $Ti_n O_m$ образует гидратированный TiO_2 , способный растворяться в водных растворах. Ряд исследователей [Набиванец, 1964; Chales, 1976] получили хорошо согласующиеся результаты по растворимости гидратированного TiO_2 при нормальных условиях, которая составляет $1,58 \cdot 10^{-3}$ моль/кг H_2O при $pH < 2$ и $3 \cdot 10^{-6}$ моль/кг H_2O при $pH > 4$. При растворении гидратированного TiO_2 образуются гидроксокомплексы титана.

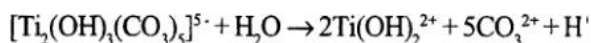
При выщелачивании биотита и амфибола, в водном растворе появляются частицы титана Ti^{4+} , которые ведут себя вышеописанным образом. Поскольку частица $Ti(OH)_4^0$, судя по константам нестойкости, наиболее устойчивый продукт гидролиза (табл. 3), то в нижних горизонтах профиля выветривания гранодиоритов Большесидельниковского массива, при наличии гидрокарбонатного иона, следует ожидать образования гидроксокарбонатного комплекса титана по схеме:



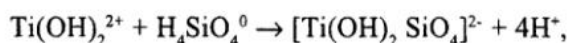
Аналогичный комплекс был обнаружен нами в ходе экспериментальных исследований растворимости рутила в растворах K_2CO_3 при температуре $600^\circ C$ и давлении 1 кБар. Однако, изучение состояния Ti^{4+} в карбонатных средах при нормальных условиях выявило образование димерного карбонатного комплекса $[Ti_2(OH)_3(CO_3)_3]^{5-}$ [Набиванец, 1986]. Возможно, что при низких температурах димерный комплекс более устойчив. Относительно низкие концентрации гидрокарбонатного иона HCO_3^- ($-5 \leq \lg m_{HCO_3^-} \leq -3$) в растворе, в условиях выветривания Большесидельниковского гранодиоритового массива, также способствуют возникновению димерного комплекса титана.

Гидроксокарбонатные комплексы титана при $8 \leq pH \leq 8.5$ более подвижны, чем гидро-

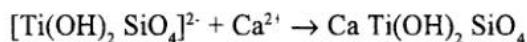
ксокомплексы, миграционные свойства которых усиливаются при $pH > 8.5$ [Котельникова, 1999], поэтому миграция титана в верхние горизонты за счет явлений осмоса вполне вероятна, что подтверждается распределением титана по профилю выветривания (см. рис.). Нейтрализация щелочных растворов ($8 \leq pH \leq 9.5$) нижних горизонтов при подъеме их в верхние зоны профиля приводит к уменьшению щелочности раствора до $pH 6$ и разрушению комплексов титана по схеме:



Поскольку в слабокислой и близонейтральной среде устойчив ион $Ti(OH)_2^{2+}$ [Набиванец, 1964], то в присутствии избыточного $H_4SiO_4^0$ образуется смешанный комплексный анион $[Ti(OH)_2 SiO_4]^{2-}$:



который в дальнейшем взаимодействует с Ca^{2+} по схеме:



Аморфное соединение титана впоследствии кристаллизуется в титанит.

Известно, что в первую очередь из водных растворов осаждаются соединения с наименьшей величиной произведения растворимости (ПР) [Основы..., 1982]. $ПР_{CaCO_3} > ПР_{CaTi(OH)_2SiO_4}$, поскольку активность иона CO_3^{2-} много больше активности иона $[Ti(OH)_2 SiO_4]^{2-}$. Поэтому образование титаносиликатата кальция более вероятно.

В нижних горизонтах профиля выветривания карбонат кальция не образуется, так как комплексообразование $Ti(OH)_4^0$ с HCO_3^- снижает концентрацию гидрокарбонатного иона в растворе, что препятствует образованию твер-

дой фазы Ca_2CO_3 . В то же время, при избытке H_4SiO_4^0 и Ca^{2+} в зоне (С) также идет образование аморфного титаносиликата кальция, кристаллизующегося далее в титанит.

Таким образом, можно сделать следующие выводы: 1) титан в процессах выветривания может проявлять повышенную миграционную способность; 2) поведение титана может служить индикатором геохимической обстановки; 3) титан обладает конкурентоспособностью по отношению к кальцию в реакциях с гидрокарбонатным ионом.

Список литературы

- Булатов Р.В., Попов А.И.* Некоторые особенности гидрохимии титана в горных областях // Труды Свердловского горного института. 1976. Вып. 126. С. 30-32.
- Годнева Н.М., Мотов Д.Л.* Химия подгруппы титана. (Сульфаты и их растворы). Л.: Наука, 1980. С. 348
- Добровольский В.В.* География почв с основами почвоведения. М.: Гуманитар. изд. центр ВЛАДОС, 2001. 384 с.
- Кашик С.А., Карпов И.К., Мазилев В.Н.* Влияние режима гипергенных процессов на формирование основных типов минеральной зональности в профилях коры выветривания // Кора выветривания как источник минерального сырья. М.: 1988. С. 37-47.
- Котельникова А.Л.* Титан в геохимических процессах (по геологическим и экспериментальным данным) // Автореф. дис... канд. геол.-мин. наук. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 1999. 21 с.
- Котельникова А.Л.* Эволюция геохимических процессов в коре выветривания: энергетический аспект // Ежегодник – 2001. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2001. С. 241-245.
- Крайнов С.Р., Швец В.М.* Гидрогеохимия. Учебник для вузов. М.: Недра, 1992. 463 с.
- Набиванец Б.И., Лукачина В.В.* Гидроксокомплексы титана(IV) // Укр. хим. журнал, 1964. 30. № 11. С. 1123-1128.
- Набиванец Б.И., Омельченко Ю.А.* Карбонатные комплексы титана (IV) в растворе // ЖНХ. 1986. 31. № 2. С. 356-359.
- Основы гидрогеологии. Гидрогеохимия.* Ред. Шварцев С.Л. Новосибирск: Наука, 1982. 492 с.
- Chales F.B., Robert J.E.* The Hydrolysis of Cations. Mesmer, 1976.
- Claud D.J.* Comportement du titane dans les phenomees d'alteration et de sedimentation sous differents climates. Esquisse d'un cycle biogeochimique // Mem. Inst. Geol. Basin Aquitaine. 1983. N 14. 369 p.
- Hayward P.Y., Doern F.E., Cecchetto E.V., Mitchell S.L.* Leaching studies of Natural and synthetic titanite, a potential host for wastes from the reprocessing of nuclear fuel // Canad. Miner. 1983. 21. P. 611-623.