

УДК 550.4:551.3

О.М. Пономаренко, А.І. Самчук, В.О. Стадник, І.В. Кураєва

РОЗЧИННІСТЬ ДЕЯКИХ РІДКІСНОМЕТАЛЬНИХ МІНЕРАЛІВ У РІЗНИХ ГЕОХІМІЧНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

Досліджено процеси розчинності акцесорних мінералів Be, Zr і Nb у розчинах мінеральних та органічних кислот. Проведені дослідження доповнюють уявлення про механізм вивітрювання гірських порід та мінералів і вказують на значну роль комплексоутворення у цьому процесі. Визначені найбільш перспективні екстрагенти для вилучення і переносу мікроелементів у екзогенних умовах.

E-mail: pan@igmr.relc.com

Вступ. Вивітрювання — один із найбільш складних природних процесів, що призводить до різних структурно-речових перетворень гірських порід та мінералів в умовах земної поверхні. Стійкість мінералів у зоні гіпергенезу залежить від низки чинників, серед яких структура та розмір мінералу, характер його поверхні, фізико-хімічні властивості інфільтраційних розчинів.

Встановлено, що основою процесу вивітрювання гірських порід є перетворення первинних мінералів унаслідок взаємодії з природними розчинами. Механізм цього процесу Д.С. Коржинський [2] описав як розчинення і відкладення або інконгруентний гідроліз. При цьому до розчину переходять не тільки легкорухомі елементи — калій, натрій, кальцій, а також малорухомі — кремній, алюміній та ін., а процес інконгруентного розчинення алюмосилікатів є провідним [2].

Інконгруентний гідроліз представляє собою незворотний, отже нерівноважний процес, але разом з цим між окремими фазами може виникати і рівноважне співвідношення. Це стан, коли в цілому нерівноважна система знаходиться в рівновазі відносно однієї із реакцій або процесів, що одержало назву часткової рівноваги або "рівноважно-нерівноважного стану" [6].

Мета даної роботи — дослідження процесів розчинності в системі "мінерал — розчин", що обумовлюють входження хімічних елементів до міграційного циклу зони гіпергенезу.

Об'єкти дослідження. *Мінерали:* циркон із розсипів р. Ірша, колумбіт із пегматитів Приазов'я, пірохлор із Вишньгородського масиву на Уралі, берил із рідкіснометальних пегматитів Українського щита (УЩ), гентгельвін із Пержанського родовища берилію (північно-західна частина УЩ), евдіаліт із Жовтневого лужного масиву (Приазов'я). *Проби ґрунтів,* найбільш характерні для геохімічних ландшафтів Українського Полісся: 1 — дерново-підзолисті піщанисті, приурочені до водно-льодовикових рівнин надпойменних терас; 2 — лучні, представлені супераквальним елементарним ландшафтом; 3 — техногенні, представлені ґрунтами міської агломерації з високим техногенним навантаженням.

Методи дослідження — фізико-хімічні та хімічні: атомно-абсорбційний, емісійний, спектральний, полум'яно-фотометричний, трилонометричний, мас-спектрометричний із індукційно зв'язаною плазмою (MS-ICP, аналізатор ELEMENT-2 (Німеччина)).

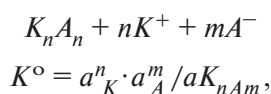
Результати та їх обговорення. Вивітрювання гірських порід, ґрунтів та мінералів — складний геохімічний процес, що зумовлює входження хімічних елементів до міграційного циклу зони гіпергенезу. Найважливішою його складовою є розчинення, що відбувається в

© О.М. Пономаренко, А.І. Самчук,
В.О. Стадник, І.В. Кураєва, 2009

системі мінерал — розчин, і контролюється переважно такими чинниками: 1 — фізико-хімічними властивостями природних розчинів, 2 — складом та структурними особливостями мінералів [4].

Кількісно розчинність твердого тіла описується концентрацією насиченого розчину. Хімічний потенціал твердої солі для збереження рівноваги повинен дорівнювати сумі хімічних потенціалів іонів, що утворюються у ході розчинення.

Між твердою фазою речовин $K_n A_n$ і розчином, що знаходиться в контакті із твердою фазою, існує рівновага [5]:



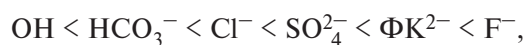
де — $K_n A_n$ — комплексна сполука, $a_K^n \cdot a_A^m$ — активність катіона й аніона відповідно, K° — константа, що носить назву добутку розчинності $K^\circ = a^n(K^+) a^m(A^-)$, оскільки активність твердої фази прийнято вважати рівною 1 за стандартних умов. Таким чином, константа рівноваги реакції розчинення є добутком розчинності.

Розчинність мінералів оцінювали за концентрацією основних мінералоутворювальних елементів у насиченому розчині, тобто за кількістю молей у 1 л розчинника [4]: водного розчину мінеральних та органічних кислот (сірчаної, соляної, фтористоводневої, вугільної, шавлевої, лимонної, фульвової, гумінової), а також розчинів гідроксиду і гідрокарбонату натрію.

Одержані результати свідчать, що інтенсивність розчинення рідкіснометальних мінера-

лів істотно залежить від наявності у розчині комплексоутворювальних лігандів, що зумовлюють формування стійких комплексних сполук з метал-іонами.

За збільшенням розчинної здатності ліганди утворюють такий ряд:



де ФК — фульвокислота.

Найбільшою розчинною здатністю характеризуються розчини, що містять фтор- та сульфат-іони, а також органічні кислоти, головним чином фульвову. Порівняно з дистильованою водою вони збільшують розчинність мінералів на один-два порядки (табл. 1).

Про вплив комплексоутворення на розчинення мінералів свідчать результати вивчення кінетики цього процесу. Останню характеризують значення констант швидкості реакції розчинення та енергії активації [1]. Швидкість реакції (v) визначається за зміною концентрації (C) за одиницю часу (t). Оскільки концентрація до настання рівноваги неперервно змінюється, то

$$v = \pm dC/dt.$$

Згідно із законом діючих мас швидкість реакції пропорційна добутку діючих мас реагентів у ступенях, що дорівнюють їх стехіометричним коефіцієнтам у рівнянні реакції, тому

$$v = \pm dC/dt = K C_A^B \cdot C_B^A,$$

де K — константа швидкості реакції; C_A та C_B — концентрації речовин, що беруть участь у реакції.

Таблиця 1. Розчинність рідкіснометальних мінералів у розчинах мінеральних та органічних кислот, $n \cdot 10^{-6}$ М

Розчинник	рН вихідного розчину	Мінерал					
		Берил	Гентгельвін	Циркон	Евдіаліт	Колумбіт	Пірохлор
Дистильована вода	6,8	1	2,3	0,01	0,03	0,02	0,04
Соляна кислота	3,6	5,7	92,2	0,2	1,4	0,4	0,4
Сірчана кислота	2,8	6,3	126,7	0,1	0,7	0,6	0,6
Гідроксид натрію	7,9	0,1	0,1	0,5	0,4	0,13	0,14
Фтористоводнева кислота	3,1	Не визн.	Не визн.	Не визн.	1,2	27	10
Гідрокарбонат натрію	8,8	1,8	2,3	" "	0,2	0,3	0,7
Хлорна кислота	3,2	Не визн.	Не визн.	" "	0,7	Не визн.	Не визн.
Фульвова кислота	3,6	5,0	50	6	Не визн.	3	7
Гумінова кислота	12,2	9	11	Не визн.	" "	6,4	3
Винна кислота	3,4	Не визн.	4,8	<0,1	" "	8	9
Шавлева кислота	3,4	" "	Не визн.	<0,1	0,4	Не визн.	Не визн.

Для визначення константи швидкості реакції використовували рівняння:

$$K = 2,3/t \cdot \lg C_0/C_t,$$

де C_0 — вихідна концентрація; C_t — концентрація речовин через t .

Величину енергії активації процесу розчинення мінералів визначали за рівнянням [3]:

$$E = \frac{2,3 RT_1 T_2 (K_2/K_1)}{T_2 - T_1},$$

де K_1 і K_2 — константи швидкості реакції розчинення мінералу за $T_2 = 25$ та $T_1 = 100$ °С.

Експериментально нами встановлено значення швидкості реакції та енергії активації процесу розчинення мінералів цирконію та ніобію у фтористоводневій кислоті за температури 25 та 100 °С (табл. 2). Енергія активації процесу розчинення циркону в дистильованій воді дорівнює 12,8 ккал/моль [3]. Порівняння цих даних з одержаними показує, що на розчинність рідкіснометальних мінералів впливають переважно активність розчинника та його комплексоутворювальна здатність.

Цікавим є питання щодо механізму розчинення мінералів, що, за наявними відомостями, мають інконгруентний характер цього процесу з пошаровим руйнуванням кристалічної ґратки. Одержані у ході досліджень результати в основному узгоджуються з цими даними. Винесення мінералоутворювальних елементів та накопичення їх у розчині відбувається не за стехіометричним співвідношенням, що підтверджує інконгруентний характер процесу. Вилучення другорядних елементів відбувається у 10—500 разів інтенсивніше, ніж основних (табл. 3). При цьому кремній інтенсивніше виноситься у лужних середовищах, а залізо, алюміній, кальцій та натрій — у кислих, що обумовлює істотний вплив ландшафтно-геохімічної обстановки

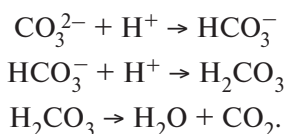
Таблиця 2. Кінетика розчинення мінералів цирконію та ніобію у фтористоводневій кислоті

Мінерал	$K_{25^\circ\text{C}}$	$K_{100^\circ\text{C}}$	E , ккал/моль
Циркон	0,07	0,26	2,72
Евдіаліт	0,24	0,60	2,08
Пірохлор	0,65	1,00	1,60
Колумбіт	0,45	0,90	2,28

на швидкість вивітрювання рідкіснометальних мінералів.

Для виявлення структурних змін новоутворень досліджувані мінерали до та після розчинення вивчали за допомогою електронно-оптичних методів. Результати дозволяють зробити висновки щодо механізму розчинення мінералів та виділити три його стадії: 1 — внаслідок знищення корозійного рельєфу поверхня мінералів згладжується пропорційно силі розчинника; 2 — на їхній поверхні з'являються новоутворення у вигляді полімерних молекул, які у процесі сольватації руйнуються та переходять у розчин; 3 — у розчині утворюються гідроксомерні сполуки, з яких на поверхні мінералу формуються аморфізовані глобули. Такий механізм підтверджується результатами вивчення полімерних комплексів ніобію.

Особливий інтерес становить карбонатна система, яка є найбільш розповсюдженою та однією з найскладніших систем рівноваги у природних умовах. Залежно від концентрації іонів водню відбуваються такі реакції:



В загальному вигляді карбонатна система може бути описана сумою рівноважних концентрацій її компонентів:

$$\Sigma \text{CO}_2 = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{H}_2\text{CO}_3].$$

Таблиця 3. Співвідношення вмісту мінералоутворювальних елементів у мінералах та рівноважних розчинах

Мінерал	Елементи	Співвідношення	
		у мінералі	у розчині
Берил	Be : Al : Si	1 : 2 : 6	1 : 4 : 25
Гентгельвін	Be : Si : Zn	1 : 3 : 8	1 : 15 : 44
Циркон	Zr : Si	1 : 0,3	1 : 170
Евдіаліт	Zr : Si : Fe : Ca	1 : 3 : 0,6 : 1	1 : 115 : 34 : 30
Колумбіт	Nb : Fe : Mn	1 : 0,2 : 0,2	1 : 13 : 7
Пірохлор	Nb : Ca : Fe : Na	1 : 0,2 : 0,02 : 0,1	1 : 32 : 17 : 73

Кількісна залежність в цьому рівнянні, згідно закону діючих мас, характеризується такими константами рівноваги:

$$K_1 = [\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3] = 4 \cdot 10^{-7},$$

$$K_2 = [\text{H}^+] [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] = 4 \cdot 10^{-11},$$

де K_1 і K_2 — константи дисоціації вугільної кислоти, які характеризують співвідношення концентрації між компонентами під час встановлення рівноваги:



Вміст окремих компонентів цієї системи розраховували як функцію рН, використовуючи константи дисоціації окремих компонентів системи [4]:

$$[\text{HCO}_3^-] = \Sigma \text{CO}_2 K_1 [\text{H}^+] / [\text{H}^+] + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \Sigma \text{CO}_2 K_1 K_2 / [\text{H}^+] K_1 [\text{H}^+] = K_1 K_2$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \Sigma \text{CO}_2 [\text{H}^+]^2 / [\text{H}^+] K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2.$$

Берилій, цирконій, ніобій та інші рідкісні елементи із карбонат- і гідрокарбонат-іонами утворюють дуже стійкі комплексні сполуки, про що свідчать одержані результати, наведені в табл. 4, 5 і на рис. 1 [5].

Одержані експериментальні результати (визначені константи рівноваги реакцій розчинення і стійкості комплексів, побудовані діаграми співвідношення різних форм комплексів) свідчать, що основною формою міграції берилію та інших рідкісних елементів (Nb, Zr) у природних водах є різнолігандні заряди комплексів типу $Me(\text{OH})_n\text{F} \cdot \text{HCO}_3^-$ та $Me(\text{OH}) \times \times \text{HCO}_3^- \cdot \text{ФК}$ в тому діапазоні фізико-хімічних умов та параметрів, що характеризує більшість геохімічних ландшафтів України (рН — 6–8; $[\text{HCO}_3^-] 1 \cdot 10^{-3}$, $[\text{F}^-] 1 \cdot 10^{-5}$) (рис. 2).

Аналіз одержаних даних показує, що інтенсивність розчинення в системі "мінерал — розчин" та "грунт — розчин" суттєво залежать від комплексоутворювальної здатності екстра-

Таблиця 4. Реакції та речовини, які відображають співвідношення комплексних форм берилію та цирконію у водних розчинах (у присутності гідрокарбонат-, фтор-, оксалат-, цитрат-іонів) [4]

Рівняння реакції	Рівняння константи рівноваги	K	ΔG° , ккал/моль
$\text{Be}(\text{OH})_2 + \text{CO}_3^{2-} = \text{Be}(\text{OH})\text{CO}_3^- + \text{OH}^-$	$K_1 = \frac{[\text{Be}(\text{OH})\text{CO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]}$	$K_1 = +2,69$	-361,66
$\text{Be}(\text{OH})\text{CO}_3^- + \text{CO}_3^{2-} = \text{Be}(\text{CO}_3)_2^{2-} + \text{OH}^-$	$K_2 = \frac{[\text{Be}(\text{CO}_3)_2^{2-}][\text{OH}^-]}{[\text{Be}(\text{OH})\text{CO}_3^-][\text{CO}_3^{2-}]}$	$K_2 = +2,69$	-449,64
$\text{Be}(\text{OH})_2 + \text{HCO}_3^- = \text{Be}(\text{OH})_2(\text{HCO}_3^-)$	$K_1 = \frac{[\text{Be}(\text{OH})_2\text{HCO}_3^-]}{[\text{HCO}_3^-]}$	$K_1 = 4 \cdot 10^4$	-312,86
$\text{Be}(\text{OH})_2\text{HCO}_3^- + \text{HCO}_3^- = [\text{Be}(\text{OH})_2(\text{HCO}_3)_2]^{2-}$	$K_2 = \frac{[\text{Be}(\text{OH})_2(\text{HCO}_3)_2^{2-}]}{[\text{Be}(\text{OH})_2\text{HCO}_3^-][\text{HCO}_3^-]}$	$K_2 = 0,59 \cdot 10^{-10}$	-477,91
$\text{ZrO}(\text{OH})_2 + \text{HCO}_3^- = \text{Zr}(\text{OH})_3(\text{HCO}_3^-) + \text{OH}^-$	$K_1 = \frac{[\text{Zr}(\text{OH})_3\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]}$	$K_1 = 0,5 \cdot 10^{-10}$	-326,94
$\text{Zr}(\text{OH})_3\text{HCO}_3^- + \text{HCO}_3^- = \text{Zr}(\text{OH})_3(\text{HCO}_3)_2^-$	$K_2 = \frac{[\text{Zr}(\text{OH})_3(\text{HCO}_3)_2^-]}{[\text{Zr}(\text{OH})_3\text{HCO}_3^-][\text{HCO}_3^-]}$	$K = 1,4 \cdot 10^3$	-471,49
$\text{Zr}(\text{OH})_4 + \text{ФК}^{2-} = \text{Zr}(\text{OH})_3\text{ФК}^- + \text{OH}^-$	$K = \frac{[\text{Zr}(\text{OH})_3\text{ФК}^-]}{[\text{ФК}^{2-}]}$	$K = 10^{-13,09}$	—
$\text{Be}(\text{OH})_2 + 2\text{HCO}_3^- + \text{F}^- = [\text{Be}(\text{OH})\text{F}(\text{HCO}_3)_2]^- + \text{OH}^-$	$K = \frac{[\text{Be}(\text{OH})\text{F}(\text{HCO}_3)_2^-][\text{OH}^-]}{[\text{F}^-][\text{HCO}_3^-]^2}$	$K = 10^{-2,4}$	—
$\text{Be}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = \text{BeC}_2\text{O}_4 + 2\text{OH}^-$	$K_1 = \frac{[\text{BeC}_2\text{O}_4][\text{OH}^-]^2}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}$	$K_0 = 5,5 \cdot 10^2$	—
$\text{BeC}_2\text{O}_4 + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = \text{Be}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$	$K_2 = \frac{[\text{Be}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}]}{[\text{BeC}_2\text{O}_4][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}$	$K = 10^{-1,6}$	—

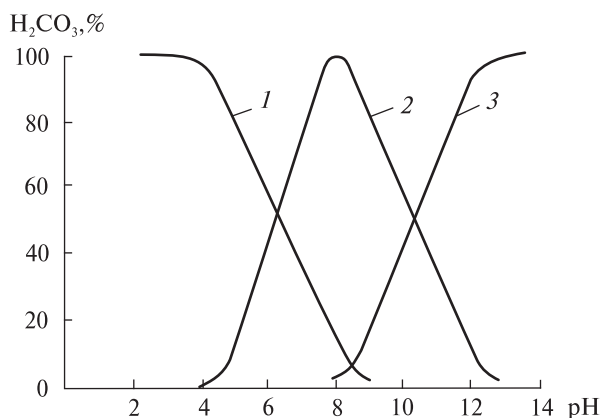


Рис. 1. Діаграма розподілу окремих форм вугільної кислоти залежно від рН розчину: 1 – $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3$; 2 – HCO_3^- ; 3 – CO_3^{2-}

гентів і катіонів металів. Відомо, що здатність хімічних елементів утворювати комплексні сполуки визначається будовою атомів, за якою катіони поділяються на три групи [4].

Катіони першої групи мають низьку здатність до поляризації та деформації зовнішніх електронних шарів під час взаємодії з ліганда-

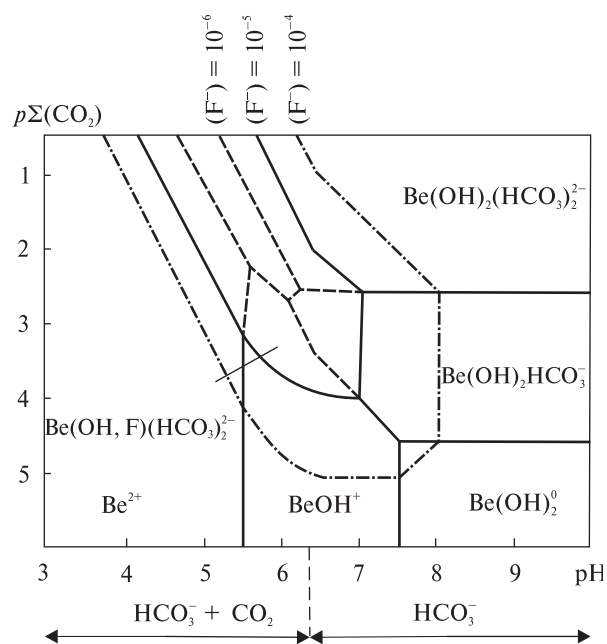


Рис. 2. Співвідношення між полями переваги різних іонів берилію в карбонатно-фторидних водних розчинах ($t = 25^\circ\text{C}$, $\rho = 0,1$ МПа, сумарна концентрація іонів берилію – 10^{-7} моль/л) [4]

Таблиця 5. Розчинність карбонатів металів у воді

Рівняння реакції	Рівняння константи рівноваги	pK [5]	pS (дані авторів)
$\text{CaCO}_3 = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CaCO}_3]}$	8,35	2,5
$\text{MgCO}_3 = \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$K = \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{MgCO}_3]}$	5,10	2,7
$\text{FeCO}_3 = \text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$K = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{FeCO}_3]}$	10,54	4,3
$\text{PbCO}_3 = \text{Pb}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$K = \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{PbCO}_3]}$	13,44	3,7
$\text{ZnCO}_3 = \text{Zn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$K = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{ZnCO}_3]}$	10,28	2,7
$\text{BaCO}_3 = \text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$K = \frac{[\text{Ba}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{BaCO}_3]}$	8,31	2,23
$\text{CdCO}_3 = \text{Cd}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$K = \frac{[\text{Cd}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CdCO}_3]}$	12,00	—
$\text{CoCO}_3 = \text{Co}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$K = \frac{[\text{Co}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CoCO}_3]}$	9,83	2,4
$\text{NiCO}_3 = \text{Ni}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$K = \frac{[\text{Ni}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{NiCO}_3]}$	6,88	2,3
$\text{SrCO}_3 = \text{Sr}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$K = \frac{[\text{Sr}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{SrCO}_3]}$	9,28	2,7

Таблиця 6. Інтенсивність вилучення мобільних форм важких металів різних типів ґрунтів у залежності від розчинника, мг/кг

Екстрагент	Техногенний				Чорноземний				Дерново-підзолистий піщаний			
	Cu	Pb	Ni	Zn	Cu	Pb	Ni	Zn	Cu	Pb	Ni	Zn
0,1 М HCl	15,1	3,2	1,6	32,4	2,4	0,3	0,18	4,2	1,5	0,5	0,6	6,3
0,1 М HNO ₃	14,3	5,3	1,8	36,3	2,6	0,4	0,28	4,8	1,6	0,7	1,2	6,8
Лимонна кислота	12,3	4,4	1,6	28,1	2,8	0,4	0,16	5,1	1,4	0,7	0,5	6,2
Оцтова кислота	12,4	3,1	1,6	30,3	2,6	0,4	0,20	4,6	2,4	0,6	0,4	6,4
Фульвова кислота	16,6	4,6	2,1	40,4	3,1	0,5	0,31	6,0	1,8	0,8	0,8	7,4
ФК + NaOH	14,8	3,8	1,9	36,8	3,2	0,5	0,28	6,1	1,6	0,7	0,6	7,2
0,05 М AlCl ₃	2,1	2,0	0,8	16,1	1,6	0,1	0,10	2,2	0,6	0,2	0,02	3,2
0,1 М NH ₄ Cl	8,0	3,5	1,4	29,8	2,8	0,3	0,22	4,1	1,1	0,6	0,4	6,1
CH ₃ COOH ЕДТА	14,1	3,6	2,1	34,1	3,8	0,4	0,24	4,4	1,4	0,7	0,6	7,2
Гіосечовина	12,4	2,8	2,0	33,1	2,6	0,3	0,20	4,8	1,4	0,6	0,4	6,8
0,1 М ЕДТА	14,4	3,4	1,9	32,4	3,2	0,3	0,22	5,8	1,6	0,7	0,6	7,0
CH ₃ COOH + + CH ₃ COONH ₄	12,8	4,6	2,4	33,1	3,4	0,4	0,20	5,6	1,8	0,7	0,6	7,2
ФК + HCO ₃ ⁻ + F ⁻	14,1	6,8	2,8	38,1	4,0	0,6	0,36	6,8	2,0	0,9	0,8	7,6
ФК + ЕДТА	14,6	6,1	2,9	40,2	4,2	0,8	0,40	6,6	2,1	0,9	0,8	7,8
Валовий вміст у ґрунті	86,1	48,2	20,4	180,1	30,1	10,2	8,4	60,2	10,4	8,2	6,2	4,0

ми і утворюють комплекси зі значною часткою електровалентного зв'язку, а стійкість комплексів значною мірою визначена іонним радіусом. Це свідчить про те, що зі збільшенням іонних потенціалів константа стійкості зростає. Однак для катіонів другої та третьої груп мало придатні прості електростатистичні уявлення про природу хімічного зв'язку, стійкість їхніх комплексів обумовлена головним чином здатністю до утворення зв'язків ковалентних або із ковалентною характеристикою.

Експериментально встановлено, що найбільша частка мобільних форм, що утворюються внаслідок дії екстрагентів на ґрунти (табл. 6) і мінерали (табл. 1), характерна для Cu і Zn, а найменша — для Zr, Nb, Cr. Зі зростанням кислотності розчину збільшується кількість мобільних форм мікроелементів. Розчинність Zr і Be помітно зростає в лужному середовищі, що обумовлено амфотерною природою металів та здатністю їх до утворення гідроксокомплексів типу $[Me(OH)_n]^{n-m}$. Для халькофільних елементів Cu, Pb, Zn характерно збільшення частки мобільних форм під час

використання екстрагентів з донорними атомами сірки (гіосечовина, ДЕДТК). Більшості катіонів другої та третьої груп властиве збільшення розчинності під час використання бінарних сумішей екстрагентів: ФК-НГ, ФК-HCO₃, ФК-NaOH, ФК-F-HCO₃⁻, що обумовлено утворенням різнолігандних комплексів.

Таким чином, велике значення в утворенні мобільних форм катіонів другої та третьої груп мають комплекси, що містять ліганди OH⁻, F⁻, Cl⁻, HCO₃⁻. У присутності органічних кислот (фульват-, цитрат- і ацетат-лігандів) ці метали утворюють добре розчинні і здатні до міграції різнолігандні комплекси типу $[Me(OH)_n L_m]^{n-}$.

Висновки. Результати проведеного дослідження доповнюють уявлення про інконгруентний механізм вивітрювання акцесорних мінералів, їх розчинення у зоні гіпергенезу та вказують на значну роль комплексоутворення.

Встановлено, що для ландшафтно-геохімічних умов Українського Полісся основною формою міграції Be, Nb є різнолігандні комплекси із фульвовою кислотою та гідрокарбонат-іонами типу $MeOHNCO_3$, $MeOH$, $FК$.

1. Герасимов Я.И., Древин В.П., Еремін Е.Н. Курс физической химии. — М.: Химия, 1969. — 592 с.
2. Коржинский Д.С. Теория метасоматической зональности. — М.: Наука, 1969. — 110 с.
3. Мицкевич Б.Ф., Самчук А.И. Параметри розчинності рідкіснометальних мінералів у різних геохімічних середовищах // Доп. АН УРСР. Сер. Б. — 1987. — № 11. — С. 17—20.
4. Мицкевич Б.Ф., Суцук Ю.Я., Самчук А.И. Физико-химические условия формирования экзогенных ореолов и потоков рассеяния бериллия. — Киев: Наук. думка, 1984. — 174 с.

5. Наумов Г.Б., Риженко Б.И., Ходаковский Н.Л. Справочник термодинамических величин. — М. : Атомиздат, 1971. — 238 с.
6. Шварцов С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. — М. : Недра, 1978. — 228 с.

Ін-т геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Надійшла 18.05.2009

РЕЗЮМЕ. Исследованы процессы растворимости акцессорных минералов Be, Zr и Nb в растворах минеральных и органических кислот. Проведенные исследования дополняют существующие представления о механизме выветривания горных пород и минералов и указывают на значительную роль комплексообразования в этом процессе. Определены наиболее перспективные экстрагенты для извлечения и переноса микроэлементов в экзогенных условиях.

SUMMARY. Processes of solubility of accessory minerals Be, Zr and Nb were investigated in the solutions of mineral and organic acids. The conducted investigations supplement the existing notions about the process of weathering of the rocks and minerals and point to considerable role of the complex forming in this process. The most promising extragents for withdrawal and transport of microelements in the exogenous conditions were determined.