

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 550.46:550.47

А.В. Савенко¹, В.С. Савенко²

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ФТОРА ИЗ ГОРНЫХ ПОРОД ОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ

*ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские Горы, 1**Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, GSP-1, Leninskiye Gory, 1*

Проведены эксперименты по выщелачиванию фтора из горных пород (щелочной апаитовый гранит, дацит, полевошпатово-кварцевый алеврит) 0,005 М растворами уксусной, винной, лимонной и щавелевой кислот. Подтвержден ранее обнаруженный факт уменьшения выщелачивания фтора органическими кислотами по сравнению с дистиллированной водой при увеличении кислотности растворов в диапазоне pH от 6,3 до 3,5. По выщелачивающей способности относительно дистиллированной воды органические кислоты располагаются в ряд: щавелевая > лимонная > уксусная ≈ винная.

Предполагается, что снижение pH приводит к сорбции фторидов в результате замещения адсорбированных гидроксил-ионов. С этой точки зрения менее интенсивное по сравнению с дистиллированной водой выщелачивание фтора в кислой среде можно связать с сорбционной иммобилизацией фторид-ионов на твердой фазе. Положительная корреляция между количествами выщелоченных фтора и магния указывает на существование некоторого общего, точно не установленного механизма перехода этих элементов из минералов в водный раствор.

Ключевые слова: фтор, выщелачивание, органические кислоты, горные породы.

Experiments on fluorine leaching from the rocks (alkaline apatitic granite, dacite, and feldspathic-quartzite) by 0.005 M solutions of acetic, tartaric, citric, and oxalic acids were carried out. The previously revealed fact of decrease in the fluorine leaching by organic acids as compared with that by distilled water with an increase in acidity of solutions in the pH range from 6.3 to 3.5 is confirmed. According to the leaching ability in relation to distilled water, organic acids are formed a number: oxalic > citric > acetic ≈ tartaric. It is assumed that decrease in pH leads to sorption of fluorides as a result of the replacement of adsorbed hydroxyl ions. From this point of view, less intensive (compared with distilled water) fluorine leaching in acidic medium can be associated with sorption immobilization of fluoride ions in the solid phase. A positive correlation between amounts of leached fluorine and magnesium indicates the existence of a certain common, as well as not established mechanism for transition of these elements from minerals to aqueous solution.

Key words: fluorine, leaching, organic acids, rocks.

Введение. В процессах химического выветривания важную роль играют органические (карбоновые) кислоты, которые способствуют разрушению минералов горных пород и переходу в растворенное состояние макро- и микроэлементов [Гинзбург и др., 1968; Huang, Keller, 1970, 1972; Drever, Stillings, 1997; Hausrath et al., 2009; Савенко, Савенко, 2019 и др.]. Если для элементов, присутствующих в природных водах в форме катионов, выщелачивающее действие органических кислот логично объясняется образованием прочных органических комплексов, то для анионогенных элементов имеющиеся сведения ограничены, противоречивы и не поддаются простому объяснению. Так, обнаруженное в работе [Kularatne et al.,

2012] усиление выщелачивания фтора из биотита в присутствии 0,1 М лимонной кислоты подтверждено на примере мусковита, феррифлогопита и биотита в 0,01 М растворах многих органических кислот (уксусной, щавелевой, лимонной, винной, миндальной, фталевой, янтарной, салициловой, сульфаниловой), но только для слабощелочных условий (pH 7,0–8,2), тогда как в более кислой среде с pH 7,0–5,1 интенсивность выщелачивания фтора снижалась по сравнению с дистиллированной водой [Савенко и др., 2014]. Наряду с этим в других экспериментах, выполненных с использованием модельного раствора, имитирующего природную смесь карбоновых кислот, выщелачивание фтора из разных горных пород (меймечит, андезитоба-

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, ст. науч. с.; *e-mail:* alla_savenko@rambler.ru

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, географический факультет, кафедра гидрологии суши, профессор, вед. науч. с.; *e-mail:* alla_savenko@rambler.ru

зальт, альбитизированный риодацит, щелочной агпаитовый гранит) было заметно выше, чем в опытах с дистиллированной водой [Савенко, Савенко, 2017]. Цель нашей работы состояла в выяснении причин указанных несоответствий и установлении закономерностей влияния органических кислот на выщелачивание фтора из горных пород.

Материалы и методы исследований. Методика экспериментов. В экспериментах использовали 3 образца растертых горных пород: щелочной агпаитовый гранит, дацит и полевошпатово-кварцевый алеврит, содержащие примерно одинаковое количество фтора (0,05–0,06 масс.%), химический состав которых приведен в табл. 1. Размер частиц не превышал 80 мкм, причем более 90% составляла фракция <40 мкм. Выщелачивающие растворы были представлены дистиллированной водой и органическими кислотами (уксусной, винной, лимонной и щавелевой) с концентрацией 0,005 М. В пластиковые пробирки вносили по 0,8 г образцов и добавляли 40 мл одного из растворов. Закрытые пробирки с суспензией в течение трех недель ежедневно перемешивали на шейкере по 8–10 часов при комнатной температуре до прекращения изменения величины рН. После этого растворы отфильтровывали через мембранный фильтр с размером пор 0,22 мкм. В фильтрате и исходных растворах определили величину рН, содержание фторидов методом прямой потенциометрии [Савенко, 1986] и главных ионов (Na, K, Mg, Ca,

Cl, SO₄) методом капиллярного электрофореза [Комарова, Каменцев, 2006]. Погрешность измерений не превышала ±3%.

Таблица 1

Химический состав образцов горных пород, использованных в экспериментах, масс.%, по [Стандартные образцы..., 1990, 2002]

Компонент	Агпаитовый гранит	Дацит	Алеврит
SiO ₂	74,76	63,40	60,67
TiO ₂	0,26	0,77	0,94
Al ₂ O ₃	10,64	15,70	18,20
Fe ₂ O _{3(общ)}	4,50	6,75	7,20
FeO	1,61	4,89	4,80
MnO	0,12	0,19	0,042
MgO	0,102	2,13	2,22
CaO	0,32	4,77	0,51
Na ₂ O	4,24	2,99	2,31
K ₂ O	4,64	2,37	3,43
P ₂ O ₅	0,024	0,160	0,190
S _{общ}	0,016	0,106	0,087
F	0,0620	0,0500	0,0600
Сумма	99,68	99,40	95,86

Результаты исследований и их обсуждение. Результаты экспериментов, представленные в табл. 2, показали, что влияние различных карбоновых кислот на выщелачивание фтора сходно для всех трех образцов горных пород (рис. 1). Для каждой

Таблица 2

Влияние органических кислот на выщелачивание фтора из горных пород*

Порода	рН	[F]	Δ[F]	[Na]	Δ[Na]	[K]	Δ[K]	[Mg]	Δ[Mg]	[Ca]	Δ[Ca]	[Cl]	[SO ₄]
		мг/л											
Дистиллированная вода													
Агпаитовый гранит	8,05	0,20	—	6,18	—	5,29	—	0,36	—	7,57	—	0,44	4,00
Дацит	8,09	0,26	—	2,50	—	7,96	—	0,87	—	2,54	—	0,06	0,32
Алеврит	8,11	0,33	—	1,83	—	11,0	—	2,25	—	13,0	—	0,16	5,56
0,005 М уксусная кислота													
Агпаитовый гранит	4,73	0,05	−0,15	7,60	1,42	10,1	4,81	0,59	0,23	14,0	6,43	—	—
Дацит	4,90	0,11	−0,15	3,32	0,82	18,6	10,6	4,70	3,83	12,8	10,3	—	—
Алеврит	5,64	0,17	−0,16	1,99	0,16	17,1	6,10	7,68	5,43	32,2	19,2	—	—
0,005 М винная кислота													
Агпаитовый гранит	3,70	0,04	−0,16	8,71	2,53	14,9	9,61	0,91	0,55	16,4	8,83	—	—
Дацит	4,63	0,10	−0,16	6,34	3,83	31,6	23,6	11,9	11,0	28,3	25,8	—	—
Алеврит	5,54	0,17	−0,16	2,23	0,40	23,4	12,4	18,4	16,2	36,0	23,0	—	—
0,005 М лимонная кислота													
Агпаитовый гранит	3,48	0,07	−0,13	9,35	3,17	16,2	10,9	1,30	0,94	17,9	10,3	—	—
Дацит	4,30	0,16	−0,10	7,50	5,00	32,8	24,8	18,2	17,3	25,6	23,1	—	—
Алеврит	5,65	0,26	−0,07	2,51	0,68	24,7	13,7	27,1	24,8	33,6	20,6	—	—
0,005 М щавелевая кислота													
Агпаитовый гранит	5,37	0,21	0,01	9,73	3,55	16,4	11,1	1,98	1,62	11,5	3,93	—	—
Дацит	6,04	0,29	0,03	7,83	5,33	33,3	25,3	7,47	6,60	5,78	3,24	—	—
Алеврит	6,31	0,39	0,06	2,80	0,97	25,1	14,1	11,1	8,85	14,9	1,90	—	—

* Δ[i] — разность концентраций элемента i (F, Na, K, Mg, Ca) в растворах выщелачивания с соответствующими органическими кислотами и дистиллированной водой.

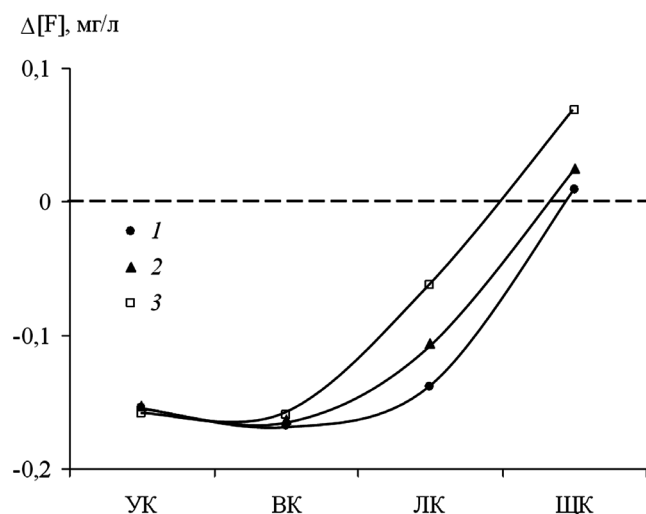


Рис. 1. Изменение интенсивности выщелачивания фтора при взаимодействии агпаитового гранита (1), дацита (2) и алеврита (3) с 0,005 М растворами уксусной (УК), винной (ВК), лимонной (ЛК) и щавелевой (ЩК) кислот относительно таковой в дистиллированной воде

из пород максимальные концентрации фтора определены в растворах, содержащих щавелевую кислоту, в которых наблюдалось самое низкое содержание кальция. Это может быть связано с образованием труднорастворимого оксалата кальция CaC_2O_4 , имеющего произведение растворимости, равное $2,3 \cdot 10^{-9}$ [Лурье, 1989]. Произведение общих концентраций ионов кальция и оксалата превышает $7 \cdot 10^{-7}$, что дает основание считать указанное предположение вполне реалистичным³. Отсюда можно предположить, что содержание фтора в выщелачивающих растворах определяется концентрацией ионов кальция через растворимость флюорита — одного из наиболее распространенных акцессорных минералов фтора с произведением растворимости $4,0 \cdot 10^{-11}$ [Лурье, 1989]. Однако по данным экспериментов произведение концентраций $[\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 < 1,6 \cdot 10^{-13}$, что исключает присутствие флюорита. Другой распространенный акцессорный фторсодержащий минерал — фторапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ — также не может контролировать концентрацию фторидов в растворе, поскольку в этом случае она должна увеличиваться при снижении pH, что в действительности не происходит.

Выщелачивание фтора из всех трех пород в присутствие органических кислот, за исключением щавелевой кислоты, меньше, чем его поступление в дистиллированную воду. По выщелачивающей способности относительно дистиллированной воды органические кислоты располагаются в ряд⁴:

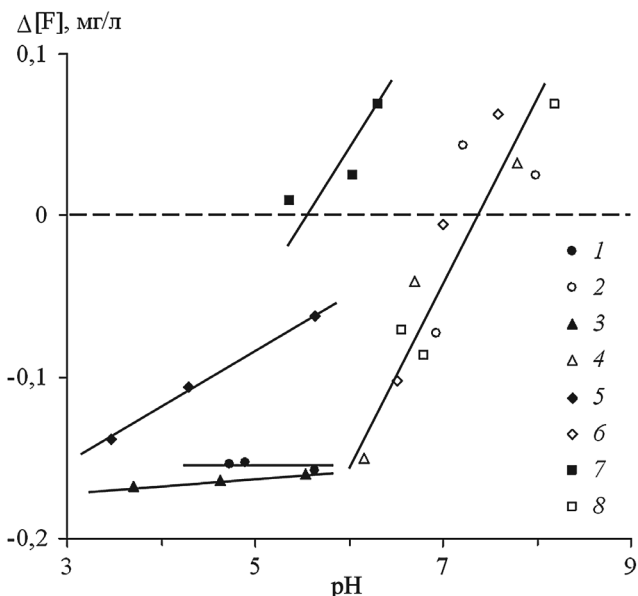


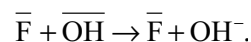
Рис. 2. Зависимость выщелачивания фтора из горных пород и слюд от кислотности водной среды

1 — уксусная кислота, породы; 2 — то же, слюды, по [Савенко и др., 2014]; 3 — винная кислота, породы; 4 — то же, слюды, по [Савенко и др., 2014]; 5 — лимонная кислота, породы; 6 — то же, слюды, по [Савенко и др., 2014]; 7 — щавелевая кислота, породы; 8 — то же, слюды, по [Савенко и др., 2014]

щавелевая (0,03) > лимонная (−0,10) > уксусная (−0,15) ≈ винная (−0,16).

Эти данные в целом согласуются с результатами предыдущих опытов по выщелачиванию фтора из слюд [Савенко и др., 2014]: высвобождение фтора из горных пород при снижении pH растворов уменьшается, хотя и в разной степени для разных кислот (рис. 2). Угол наклона зависимости $\Delta[\text{F}] - \text{pH}$ принимает максимальное значение для щавелевой кислоты, для лимонной кислоты он заметно меньше, для винной кислоты еле прослеживается, а для уксусной кислоты и вовсе близок к нулю. Подтверждается также установленная ранее [Савенко, Савенко, 2017] положительная корреляция интенсивности выщелачивания фтора и магния (рис. 3)⁵.

Механизм действия органических кислот на выщелачивание фтора из горных пород до конца не выяснен. Можно предположить, что снижение pH приводит к сорбции фторидов в результате протекания реакции ионного обмена:



где символами $\bar{\text{F}}$ и OH^- обозначены адсорбированные на поверхности твердой фазы ионы F^- и

³ С учетом комплексообразования и поправок на коэффициенты активности произведение активностей ионов кальция и оксалата должно быть примерно на порядок величины меньше, что принципиально не меняет сделанное заключение.

⁴ В скобках приведена средняя для изученных пород разность концентраций фтора в растворах выщелачивания с соответствующими органическими кислотами и дистиллированной водой, мг/л.

⁵ Отклонение двух точек от линейной зависимости между количествами выщелоченных фтора и магния для дацита и алеврита в опытах со щавелевой кислотой связано с соосаждением магния с оксалатом кальция, в отношении которого данные растворы пересыщены.

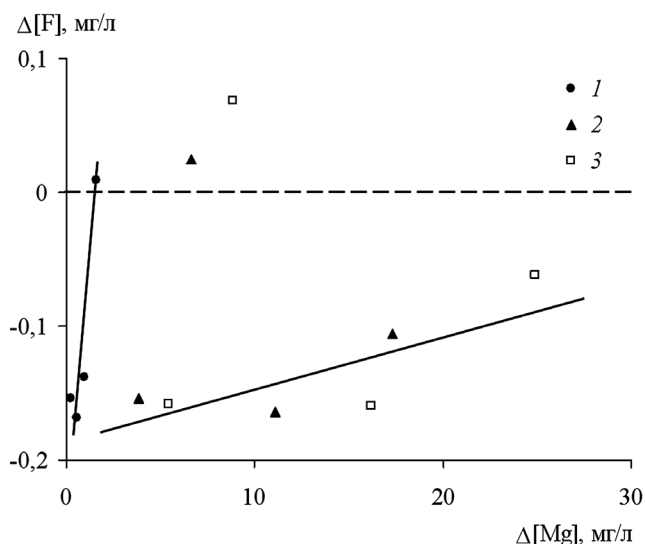


Рис. 3. Связь между выщелачиванием фтора и магния из горных пород органическими кислотами: 1 — агапитовый гранит, 2 — дацит, 3 — алеврит

OH^- . С этой точки зрения менее интенсивное (по сравнению с дистиллированной водой) выщелачивание фтора в кислой среде можно связать с сорбционной иммобилизацией ионов F^- на твердой фазе.

Этот же механизм наложенной сорбционной иммобилизации ионов F^- позволяет объяснить факт более сильного по сравнению с дистиллированной водой выщелачивания фтора из горных пород (за исключением меймечита) в опытах с многокомпонентным раствором органических кислот, проводившихся при самых низких значениях pH (2,56–3,58) [Савенко, Савенко, 2017]. Константа диссоциации фтористоводородной кислоты

$$K_{\text{HF}}^0 = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}^0]}$$

для стандартных условий составляет $6,2 \cdot 10^{-4}$, $\lg K_{\text{HF}}^0 = -3,21$ [Лурье, 1989]. Отсюда получим, что

$$\lg \left(\frac{[\text{HF}^0]}{[\text{F}^-]} \right) = 3,21 - \text{pH}.$$

Из этого соотношения следует, что при $\text{pH} < 3,21$ большая часть растворенного фтора находится в форме недиссоциированных молекул HF^0 , которые не сорбируются на твердых фазах и доля которых возрастает при снижении pH. В экспериментах с многокомпонентным раствором органических кислот, исключая серию с меймечитом, конечная величина pH только в одном опыте превышала 3,21 (3,58), и доля недиссоциированных молекул HF^0 была меньше доли F^- , составляя 30%.

Во всех других опытах по выщелачиванию фтора комплексным раствором органических кислот из андезитобазальта, альбитизированного риодацита и щелочного агапитового гранита недиссоциированные молекулы HF^0 были основной формой нахождения фтора в растворе. В этом случае низкие концентрации ионов F^- должны препятствовать сорбционной иммобилизации фтора и приводить к его более интенсивному выщелачиванию.

С данной концепцией не согласуются результаты опытов с меймечитом — ультраосновной породой с высоким содержанием магния. Конечная кислотность комплексного раствора органических кислот в этих опытах находилась в диапазоне pH 4,04–6,65, но при этом выщелачивание фтора было значительно сильнее, чем при взаимодействии меймечита с дистиллированной водой. По-видимому, в данном случае реализуется другой механизм мобилизации фтора, который каким-то образом связан с выщелачиванием магния и проявляется в положительной корреляции количеств фтора и магния, переходящих из горных пород в растворенное состояние. Признаки действия этого механизма — положительные корреляционные связи между выщелачиванием фтора и магния — наблюдались во всех проведенных экспериментах. Для меймечита, содержащего 30% MgO , «магний-вый» механизм мобилизации фтора, по-видимому, становится главным, а вклад сорбционной иммобилизации отходит на второй план.

Заключение. Результаты проведенных опытов позволяют сделать несколько выводов. Во-первых, экспериментальные данные свидетельствуют о том, что органические кислоты не обладают каким-либо специфическим действием на выщелачивание фтора из горных пород. В слабокислой среде в присутствии органических кислот выщелачивание фтора из горных пород происходит с меньшей интенсивностью, чем в чистой дистиллированной воде. Это факт объясняется снижением по мере возрастания кислотности растворов концентрации гидроксил-ионов, которые конкурируют с ионами фтора в сорбционно-десорбционном равновесии. В относительно кислой среде, в которой основной формой нахождения фтора служат недиссоциированные молекулы HF^0 , сорбционная иммобилизация фторидов становится незначительной, и выщелачивание фтора резко возрастает.

Во-вторых, положительная корреляция между количествами выщелоченных фтора и магния указывает на существование какого-то общего, точно не установленного механизма перехода этих элементов из минералов в водный раствор.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-05-01133).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гинзбург И.И., Беляцкий В.В., Матвеева Л.А. и др. Разложение минералов органическими кислотами // Экспериментальные исследования по разложению минералов органическими кислотами. М.: Наука, 1968. С. 18–65.
- Комарова Н.В., Каменцев Я.С. Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза «КАПЕЛЬ». СПб.: Веда, 2006.
- Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989.
- Савенко А.В., Савенко В.С. Мобилизация фтора из горных пород под действием органических кислот // Геохимия. 2017. № 3. С. 249–253.
- Савенко А.В., Савенко В.С. Влияние природных органических кислот на мобилизацию макро- и микро-элементов из горных пород // Докл. РАН. 2019. Т. 485. № 3. С. 351–355.
- Савенко В.С. Введение в ионометрию природных вод. Л.: Гидрометеиздат, 1986.
- Савенко В.С., Зезин Д.Ю., Савенко А.В. Фтор в поверхностных и грунтовых водах бассейна среднего течения р. Клязьмы // Водные ресурсы. 2014. Т. 41, № 5. С. 544–552.
- Стандартные образцы состава дальневосточных магматических пород. Иркутск: НИИ Прикладной физики Иркутского гос. ун-та, 2002.
- Стандартные образцы химического состава природных минералов. Иркутск: Иркутский гос. ун-т, 1990.
- Drever J.I., Stillings L.L. The role of organic acids in mineral weathering // Coll. Surf. A. 1997. Vol. 120, N 1–3. P. 167–181.
- Hausrath E.M., Neaman A., Brantley S.L. Elemental release from dissolving basalt and granite with and without organic ligands // Amer. J. Sci. 2009. Vol. 309, N 8. P. 633–660.
- Huang W.H., Keller W.D. Dissolution of rock-forming silicate minerals in organic acids: Simulated first-stage weathering of fresh mineral surfaces // Amer. Miner. 1970. Vol. 55, N 11–12. P. 2076–2094.
- Huang W.H., Keller W.D. Organic acids as agents of chemical weathering of silicate minerals // Nature. Phys. Sci. 1972. Vol. 239, N 96. P. 149–151.
- Kularatne K.U.K.S., Pitawala H.M.T.G.A. Leaching of fluoride from biotite mica in soil: Implications for fluoride in shallow groundwater // ISRN Soil. Sci. 2012. Vol. 2012. P. 1–7. DOI: 10.5402/2012/739051.

Поступила в редакцию 17.12.2019

Поступила с доработки 14.01.2020

Принята к публикации 26.02.2020