

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ МОБИЛИЗАЦИИ ФТОРА ИЗ МАГМАТИЧЕСКИХ ГОРНЫХ ПОРОД

© 2020 г. А. В. Савенко<sup>а, \*</sup>, В. С. Савенко<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет, Ленинские горы, Москва, 119991 Россия

<sup>б</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Географический факультет, Ленинские горы, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: Alla\_Savenko@rambler.ru

Поступила в редакцию 19.04.2019 г.

После доработки 22.10.2019 г.

Принята к публикации 22.12.2019 г.

Экспериментально изучено выщелачивание фтора из магматических горных пород (дацита, риодацита, трахириолита и грейзена) дистиллированной водой и 0.01 М растворами HCl, CH<sub>3</sub>COONa, NaHCO<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Показано, что выщелачивание фтора пропорционально его содержанию в породах и зависит от кислотности водной среды: концентрации фторидов минимальны в околонейтральной среде и увеличиваются в кислых и щелочных условиях. Сделан вывод, что в формировании пространственной изменчивости концентраций фтора в водах зоны гипергенеза ведущая роль, по-видимому, принадлежит петрографическому составу горных пород и процессам, определяющим кислотность водной среды.

**Ключевые слова:** фтор, мобилизация, выщелачивание, магматические породы, кислотность водной среды

DOI: 10.31857/S0016752520090101

Как известно, основным источником растворенного фтора в поверхностных и подземных водах суши служат горные породы, из которых фтор выносятся в ходе процессов выветривания при разрушении и трансформации породообразующих и аксессуарных фторсодержащих минералов. Поскольку в химическом отношении ион фтора является близким аналогом гидроксил-иона, можно ожидать, что величина pH, которая изменяется в широком диапазоне на разных стадиях выветривания, будет оказывать заметное влияние на интенсивность перехода фтора из горных пород в водную среду. В частности, многие авторы отмечали, что щелочные условия способствуют мобилизации и накоплению фтора в водах, тогда как в нейтральной и слабокислой среде подвижность фтора снижается (Завьялов, 1940; Виноградов, 1957; Посохов, 1957; Крайнов, 1973; Савенко и др., 2014). В работе Э.В. Козловой с соавторами (1971) экспериментально показано усиление выщелачивания фтора из осадочных пород (известняка, мергеля, глауконитового песка, аргиллита и фосфорита) при увеличении концентрации раствора бикарбоната натрия от 0 до 4000 мг/л; для известняка аналогичная картина наблюдалась при использовании раствора карбоната натрия с концентрацией 50–400 мг/л (как известно, рас-

творы бикарбоната и карбоната натрия имеют щелочную реакцию, увеличивающуюся с ростом концентрации). Также ими было установлено отсутствие влияния нейтральных растворов сульфата натрия и магния на мобилизацию фтора и небольшое снижение последней при увеличении концентрации нейтрального раствора хлорида натрия. Вместе с тем, по мнению ряда исследователей, зависимость мобилизации фтора от кислотности водной среды не может претендовать на универсальный характер, поскольку другие факторы, особенно степень насыщения вод по флюориту (CaF<sub>2</sub>), способны играть не менее важную роль (Габович, 1957; Микей, 1963). Для магматических пород, являющихся исходным материалом в процессе выветривания, подобные сведения отсутствуют, в связи с чем целью настоящей работы стало экспериментальное изучение мобилизации фтора из магматических горных пород растворами разного состава в широком диапазоне pH.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В экспериментах использовали стандартные образцы магматических горных пород Дальнего Востока: дацит ДВД, риодацит ДВР и трахириолит ДВТ, а также стандартный образец грейзена

**Таблица 1.** Химический состав образцов магматических горных пород, использованных в экспериментах, мас. %

Компонент	Образец			
	дацит	риодацит	трахириолит	грейзен
SiO <sub>2</sub>	63.4	68.5	75.7	71.5
TiO <sub>2</sub>	0.77	0.39	0.074	0.023
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.7	15.9	12.4	14.7
FeO	4.89	2.42	0.69	3.81
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (общ)	6.75	3.32	1.71	5.93
MnO	0.190	0.055	0.014	0.167
MgO	2.13	0.71	0.04	0.034
CaO	4.77	2.90	0.45	0.61
Na <sub>2</sub> O	2.99	3.52	3.81	0.081
K <sub>2</sub> O	2.37	3.62	4.68	2.64
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.160	0.070	0.006	—
S <sub>(общ)</sub>	0.006	0.006	0.006	—
F	0.05	0.04	0.24	3.37
Сумма	104.18	101.45	99.82	102.86

SpA. Химический состав образцов, включая содержание фтора, приведен в табл. 1. Средневзвешенный размер частиц всех образцов составил  $20 \pm 3$  мкм (Стандартные образцы..., 1990; Стандартные образцы..., 2002).

Навески массой 0.8 г — по пять для каждой из пород — помещали в полипропиленовые пробирки, в которые затем добавляли по 40 мл 0.01 М растворов HCl, CH<sub>3</sub>COONa, NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> или дистиллированной воды. Закрытые пробирки интенсивно перемешивали на шейкере в течение суток и еще сутки выдерживали без перемешивания при температуре 22°C, после чего фильтровали через мембранный фильтр 0.22 мкм. Небольшая продолжительность экспериментов была связана с необходимостью исключить образование вторичных фторсодержащих минералов, что могло бы исказить результат собственно процесса выщелачивания фтора из горных пород. В указанных условиях экспериментов равновесие между твердыми фазами и растворами не достигалось, и полученные данные характеризуют самую начальную стадию выщелачивания фтора из практически неизмененных пород.

В фильтрате измеряли величину pH, при необходимости нейтрализовывали его до pH 5–8 0.01 М растворами NaHCO<sub>3</sub> или HCl и определяли содержание фторидов прямым потенциометрическим методом с фторидным ионоселективным электродом по методике (Савенко, 1986). Содержание фторидов во всех пробах превышало

минимальную концентрацию  $1 \times 10^{-6}$  М, или 0.02 мг F/л, при которой э. д. с. измерительной цепи связана с логарифмом концентрации фтора линейной зависимостью. Относительная погрешность измерений составляла  $\pm 3\%$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как следует из результатов проведенных экспериментов, представленных в табл. 2, во всем изученном диапазоне pH (2.6–11.1) конечная концентрация растворенных фторидов возрастает с увеличением содержания фтора в породах. Для каждого из выщелачивающих растворов извлечение фтора снижается по мере увеличения основности горных пород в ряду:

*грейзен > трахириолит > риодацит > дацит.*

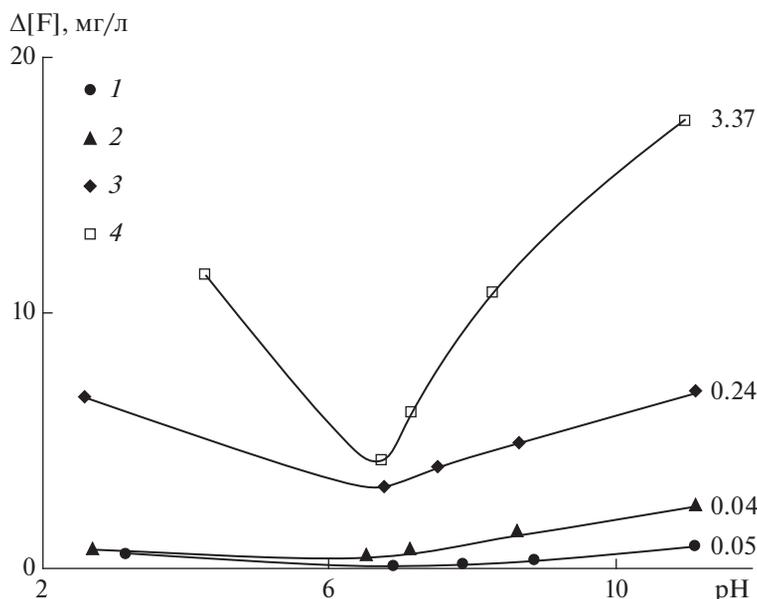
Наименьшая интенсивность выщелачивания фтора для всех образцов наблюдается в околонейтральной среде, причем минимальные концентрации фторидов отмечаются в опытах с ацетатом натрия, а не с дистиллированной водой. По-видимому, это связано с усилением мобилизации фтора при снижении кислотности среды: величина pH в опытах с 0.01 М растворами CH<sub>3</sub>COONa находилась в интервале 6.5–6.9, тогда как в опытах с дистиллированной водой повышалась до 7.1–7.9. При дальнейшем увеличении pH в опытах с 0.01 М растворами NaHCO<sub>3</sub> (до 8.3–8.9) и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (до 11.0–11.1) равновесная концентрация растворенных фторидов кратно возрастает. В кислой

Таблица 2. Выщелачивание фтора из горных пород при разных значениях pH

Порода	Содержание F в породе, мкг/г	pH конечный	Концентрация F в растворе, мг/л			Выщелочено F	
			исходная	конечная	$\Delta[F]$	мкг/г	%
0.01 M HCl (pH 2.03)							
Дацит	500	3.16	0.03	0.55	0.52	26.0	5.2
Риодацит	400	2.69	0.03	0.79	0.76	38.0	9.5
Трахириолит	2400	2.58	0.03	6.72	6.69	335	13.9
Грейзен	33700	4.28	0.03	11.48	11.45	573	1.7
0.01 M CH <sub>3</sub> COONa (pH 6.01)							
Дацит	500	6.90	0.03	0.14	0.11	5.5	1.1
Риодацит	400	6.50	0.03	0.55	0.52	26.0	6.5
Трахириолит	2400	6.77	0.03	3.23	3.20	160	6.7
Грейзен	33700	6.75	0.03	4.24	4.21	211	0.6
H <sub>2</sub> O (pH 6.93)							
Дацит	500	7.88	0.03	0.16	0.13	6.5	1.3
Риодацит	400	7.12	0.03	0.81	0.78	39.0	9.8
Трахириолит	2400	7.51	0.03	4.02	3.99	199	8.3
Грейзен	33700	7.15	0.03	6.10	6.07	303	0.9
0.01 M NaHCO <sub>3</sub> (pH 8.65)							
Дацит	500	8.87	0.05	0.39	0.34	17.0	3.4
Риодацит	400	8.62	0.05	1.52	1.47	73.5	18.4
Трахириолит	2400	8.64	0.05	4.95	4.90	245	10.2
Грейзен	33700	8.29	0.05	10.85	10.80	540	1.6
0.01 M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (pH 11.11)							
Дацит	500	11.11	0.06	0.91	0.85	42.5	8.5
Риодацит	400	11.10	0.06	2.55	2.49	125	31.1
Трахириолит	2400	11.10	0.06	7.00	6.94	347	14.5
Грейзен	33700	10.97	0.06	17.58	17.52	876	2.6

среде – в опытах с 0.01 M раствором HCl, в которых равновесные значения pH для разных пород варьировались от 2.6 до 4.3, – выщелачивание фтора также существенно эффективнее, чем в 0.01 M растворах CH<sub>3</sub>COONa и дистиллированной воде. Отсюда следует, что мобилизация фтора из магматических горных пород характеризуется четко выраженным минимумом в околонеutralной среде и сильным увеличением в щелочных и кислых условиях (рисунок 1). Этот факт противоречит выводам Э.В. Козловой с соавторами (1971) об отсутствии влияния кислотности водной среды на выщелачивание фтора из осадочных пород. К сожалению, в последней работе не указано, как именно создавалась различная кислотность растворов, что не позволяет найти причину наблюдаемых расхождений.

Кислотность большинства поверхностных водотоков суши, состав которых формируется, главным образом, под влиянием процессов физического, химического и биологического выветривания, находится в диапазоне pH 5.5–7.5. Этим условиям достаточно близко соответствуют таковые в опытах с дистиллированной водой и 0.01 M раствором CH<sub>3</sub>COONa, в которых концентрация фторидов для разных типов пород имеет порядок величины 0.1–1 мг F/л. Такие значения типичны для поверхностных и грунтовых вод (Микей, 1963; Крайнов, 1973; Шварцев, 1998; Meuser, 2004). Повышенные концентрации реализуются либо в местах выходов пород с аномально высоким содержанием фтора, либо в условиях аномально высокой кислотности или щелочности водной среды (кислые вулканические и щелочные содовые воды).



**Рис. 1.** Зависимости интенсивности выщелачивания фтора  $\Delta[F]$  от величины pH при взаимодействии растворов с дацитом (1), риодацитом (2), трахириолитом (3) и грейзеном (4). Числа справа от кривых – содержание фтора в породе, мас. %.

Таким образом, проведенные эксперименты дают основание полагать, что петрографический состав горных пород и кислотность водной среды играют важную, вероятно, определяющую роль в формировании пространственной изменчивости содержания фтора в водах зоны гипергенеза.

## ВЫВОДЫ

Выщелачивание фтора из магматических горных пород пропорционально его содержанию в породах и сложным образом зависит от кислотности водной среды: концентрации фторидов минимальны в околонейтральных условиях и увеличиваются с возрастанием как кислотности, так и щелочности растворов.

В формировании пространственной изменчивости концентраций фтора в водах зоны гипергенеза, ведущая роль, по-видимому, принадлежит петрографическому составу горных пород и процессам, определяющим кислотность водной среды.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 18–05–01133).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Виноградов А.П. (1957) *Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах*. М.: Изд-во АН СССР, 238 с.  
 Габович Р.Д. (1957) *Фтор и его гигиеническое значение*. М.: Медгиз, 251 с.

Завьялов И.А. (1940) Фтор в почвенных водах Хибин. *ДАН СССР*. **26**(3), 240–241.

Козлова Э.В., Петраков Е.В., Саргсянц Н.А. (1971) О влиянии химического состава вод на степень выщелачивания фтора из пород. *Материалы по гидрогеологии и геологической роли подземных вод*. Л.: Изд-во Ленинград. ун-та, 252–256.

Крайнов С.Р. (1973) *Геохимия редких элементов в подземных водах*. М.: Недра, 295 с.

Микей Н.И. (1963) Содержание фтора в атмосферных осадках и поверхностных водах различного происхождения. *Труды ГГИ. Вып. 102*. Л.: Гидрометеоздат, 209–226.

Посохов Е.В. (1957) По поводу статьи А.А. Алексеяева “Фтор в акротермах”. *Геохимия*. (4), 346–347.

Савенко В.С. (1986) *Введение в ионометрию природных вод*. Л.: Гидрометеоздат, 77 с.

Савенко В.С., Зезин Д.Ю., Савенко А.В. (2014) Фтор в поверхностных и грунтовых водах бассейна среднего течения р. Клязьмы. *Водные ресурсы*. **41**(5), 544–552.

Стандартные образцы состава дальневосточных магматических пород (2002) Иркутск: НИИ Прикладной физики Иркутского гос. ун-та, 24 с.

Стандартные образцы химического состава природных минералов (1990) Иркутск: Иркутский гос. ун-т, 220 с.

Шварцев С.Л. (1998) *Гидрогеохимия зоны гипергенеза*. М.: Недра, 366 с.

Meybeck M. (2003) Global occurrence of major elements in rivers. *Treatise on Geochemistry*. **5**, 207–223.