

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФОСФАТИЗАЦИИ СИЛИКАТОВ В УСЛОВИЯХ ЗОНЫ ГИПЕРГЕНЕЗА (РОГОВАЯ ОБМАНКА, ОРТОКЛАЗ, ЛАБРАДОР)

© 2019 г. А. В. Савенко\*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова  
Геологический факультет*

*Россия, 119991 Москва, Ленинские горы, 1*

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

Поступила в редакцию 17.02.2018 г.

После доработки 21.09.2018 г.

Принята к публикации 21.09.2018 г.

Проведена экспериментальная проверка гипотезы о фосфатизации силикатов в условиях зоны гипергенеза. В дополнение к ранее выполненным опытам с глинистыми минералами (каолинитом и монтмориллонитом) изучена фосфатизация алюмосиликатов других структурных типов (роговой обманки, ортоклаза и лабрадора), в течение 9 месяцев взаимодействующих с 1.2–6.0 мМ растворами ортофосфатов в широком диапазоне кислотности среды. Установлено существование общей для всех минералов близкой к линейной зависимости между изменением концентраций фосфора и кремния в растворе:  $\Delta[\text{Si}] \approx -\Delta[\text{P}]$ . Доказана возможность замещения алюмосиликатов фосфатными минералами при относительно невысоких концентрациях растворенного фосфора, соответствующих содержанию фосфатов в почвенных растворах.

**Ключевые слова:** силикаты, фосфатизация, зона гипергенеза, экспериментальное моделирование

**DOI:** 10.31857/S0016-7525646658-663

Ранее (Савенко, 2015) нами были представлены результаты длительных экспериментов, в которых изучалось взаимодействие фосфатсодержащих растворов с каолинитом и монтмориллонитом в широком диапазоне кислотности среды ( $\text{pH} = 1.8\text{--}8.8$ ). Было показано, что глинистые минералы поглощают фосфаты в количествах, значительно превышающих возможность адсорбционного удаления, причем снижение концентрации фосфатов сопровождается поступлением в раствор эквивалентного количества кремния. Это позволило предположить, что иммобилизация основной массы фосфатов происходила за счет химической реакции фосфатизации силикатов, локализованной в тонком поверхностном слое частиц глинистых минералов. Неожиданным результатом явилось то, что, несмотря на различия в химическом составе изученных образцов, параметры зависимостей между изменением концентраций фосфатов и кремния в растворе, а также между количеством поглощенных глинистыми минералами фосфатов и равновесной (конечной, постоянной во времени) концентрацией последних практически совпадали. Цель настоящей работы состояла в выяснении того, распространяются ли установленные закономерности

на другие порообразующие силикаты или они свойственны только глинистым минералам.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В экспериментах использовали мономинеральные фракции роговой обманки, ортоклаза и лабрадора с размером частиц менее 50 мкм. Химический состав образцов приведен в табл. 1.

**Таблица 1.** Химический состав минералов, использованных в экспериментах (мас.%)

Компонент	Роговая обманка	Ортоклаз	Лабрадор
SiO <sub>2</sub>	37.63	59.48	51.61
TiO <sub>2</sub>	1.87	0.04	1.23
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.86	20.23	23.32
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.57	0.59	5.85
MnO	0.16	0.03	0.06
MgO	11.93	0.02	1.36
CaO	10.68	0.19	9.59
Na <sub>2</sub> O	2.12	4.34	4.26
K <sub>2</sub> O	0.36	12.09	0.84
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.02	0.17	0.29
п.п.п.	1.34	3.00	0.96
Сумма	99.54	100.18	99.37

**Таблица 2.** Состав фоновых растворов, использованных в экспериментах

рН в экспери- ментах	Концентрации, мМ			
	HCl	CH <sub>3</sub> COOH	NaCH <sub>3</sub> COO	Бура
1.61±0.10	25.0	—	—	—
3.72±0.04	—	175	25.0	—
4.89±0.04	—	11.0	25.0	—
6.69±0.06	—	0.6	25.0	—
7.92±0.04	5.8	—	—	3.3
8.82±0.06	1.8	—	—	5.4

Процедура экспериментов была аналогичной (Савенко, 2015). К навескам минералов (400 мг) добавляли по 160 мл одного из 6 фоновых растворов с переменной концентрацией ортофосфатов (1.2–6.0 мМ), кислотность которых поддерживалась разными буферными системами (табл. 2) в интервале рН = 1.6–8.8. В течение 6 мес. пробы ежедневно перемешивали на шейкере по 6–8 часов, после чего 3 мес. выдерживали при периодических разовых перемешиваниях. Затем растворы отфильтровывали через мембранный фильтр 0.22 мкм и определяли в них величину рН, а также концентрации кремния и фосфатов стандартными колориметрическими методами (Лурье, 1971). Погрешность измерений не превышала ±0.005 рН и ±3% для кремния и фосфатов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментов представлены в табл. 3. Все закономерности, установленные ранее для каолинита и монтмориллонита, подтверждаются опытами с роговой обманкой, ортоклазом и лабрадором. Для всех изученных образцов, так же как и для глинистых минералов, в интервале рН = 3.7–8.8 отмечается примерно

эквивалентное изменение концентраций фосфора и кремния:

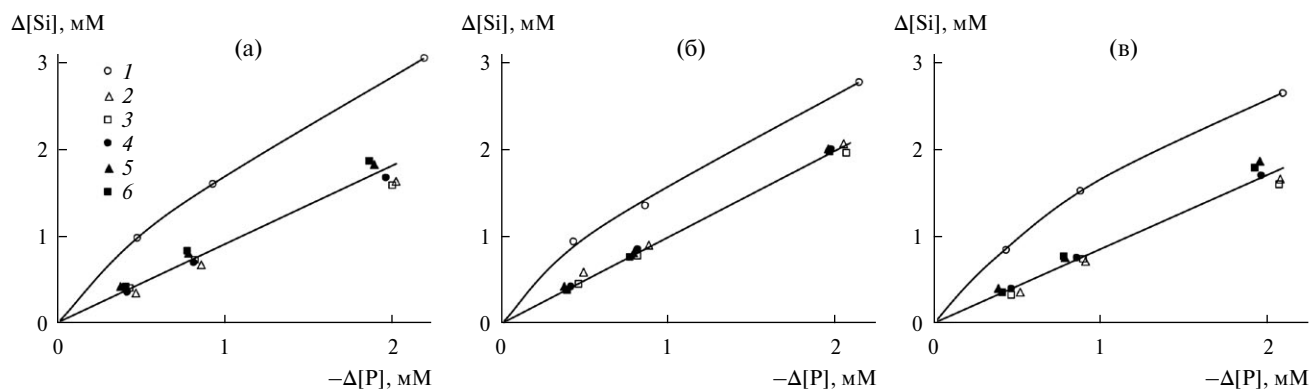
$$\Delta[\text{Si}] \approx -\Delta[\text{P}], \quad (1)$$

тогда как при рН = 1.6±0.1 поступление кремния в раствор в 1.3–2 раза превышает удаление фосфатов (рис. 1). Количество поглощенного фосфора, в свою очередь, линейно зависит от его конечной, постоянной во времени концентрации в растворе:

$$-\Delta[\text{P}] = k[\text{P}]_{\text{конеч}} \quad (2)$$

с практически одинаковыми значениями коэффициента пропорциональности  $k$  для глинистых минералов, с одной стороны, и роговой обманки, ортоклаза и лабрадора – с другой (рис. 2), которые показывают тенденцию к небольшому снижению при увеличении рН (табл. 4).

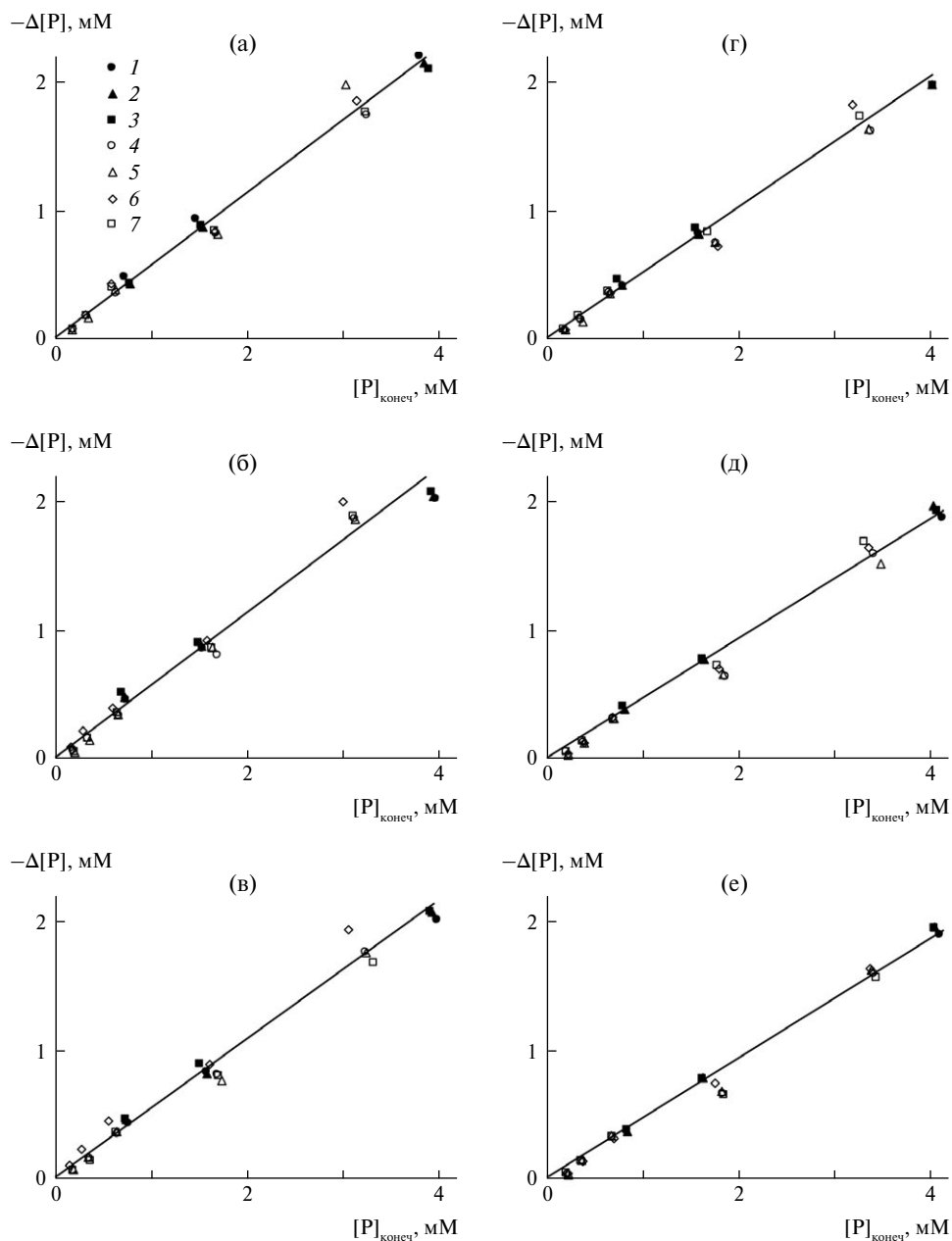
Согласно расчетам, результаты которых приведены в табл. 5, при рН = 3.7–8.8 количество кремния, вытесненного из изучавшихся силикатов и замещенного фосфатами, составляет 1.7–11.0% исходного содержания кремния в минералах. Несколько больше кремния (3.8–19.4%) поступает в раствор при рН = 1.6±0.1, когда наряду с процессом фосфатизации, по-видимому, осуществляется кислотное выщелачивание силикатов, которое приводит к дополнительному выделению кремния и нарушению эквивалентности (1). Столь большие количества вытесненного кремния и поглощенного фосфора, намного превышающие предельные величины сорбционного удаления фосфатов, определенно свидетельствуют о протекании химической реакции замещения силиката фосфатным минералом, подтверждая ранее сделанные выводы в отношении фосфатизации каолинита и монтмориллонита.



**Рис. 1.** Зависимость между изменением концентраций фосфора и кремния в растворе при фосфатизации породообразующих алюмосиликатов: роговая обманка (а); ортоклаз (б); лабрадор (в). рН растворов: 1 – 1.6; 2 – 3.7; 3 – 4.9; 4 – 6.7; 5 – 7.9; 6 – 8.8.

**Таблица 3.** Изменение концентраций фосфора и кремния в растворе при фосфатизации породообразующих алюмосиликатов

рН конечный	[P], мМ			[Si], мМ		
	исходная	конечная	-Δ[P]	исходная	конечная	Δ[Si]
Роговая обманка						
1.51±0.08	1.20	0.72	0.48	1.30	2.27	0.97
	2.40	1.46	0.94	«	2.89	1.59
	6.00	3.80	2.20	«	4.34	3.04
3.69±0.01	1.20	0.74	0.46	0.23	0.58	0.35
	2.40	1.54	0.86	«	0.91	0.68
	6.00	3.98	2.02	«	1.87	1.64
4.86±0.01	1.20	0.77	0.43	0.10	0.50	0.40
	2.40	1.57	0.83	«	0.83	0.73
	6.00	3.99	2.01	«	1.68	1.58
6.70±0.04	1.20	0.79	0.41	0.08	0.43	0.35
	2.40	1.59	0.81	«	0.77	0.69
	6.00	4.03	1.97	«	1.74	1.66
7.88±0.01	1.20	0.83	0.37	0.07	0.51	0.44
	2.40	1.62	0.78	«	0.89	0.82
	6.00	4.10	1.90	«	1.91	1.84
8.78±0.06	1.20	0.79	0.41	0.06	0.48	0.42
	2.40	1.62	0.78	«	0.89	0.83
	6.00	4.13	1.87	«	1.92	1.86
Ортоклаз						
1.70±0.06	1.20	0.77	0.43	4.64	5.58	0.94
	2.40	1.53	0.87	«	5.99	1.35
	6.00	3.85	2.15	«	7.42	2.78
3.76±0.03	1.20	0.72	0.48	2.65	3.25	0.60
	2.40	1.52	0.88	«	3.56	0.91
	6.00	3.95	2.05	«	4.73	2.08
4.94±0.02	1.20	0.74	0.46	0.43	0.89	0.46
	2.40	1.58	0.82	«	1.22	0.79
	6.00	3.93	2.07	«	2.39	1.96
6.67±0.06	1.20	0.78	0.42	0.14	0.57	0.43
	2.40	1.58	0.82	«	1.00	0.86
	6.00	4.02	1.98	«	2.15	2.01
7.94±0.03	1.20	0.83	0.37	0.10	0.54	0.44
	2.40	1.62	0.78	«	0.92	0.82
	6.00	4.04	1.96	«	2.12	2.02
8.86±0.04	1.20	0.81	0.39	0.12	0.50	0.38
	2.40	1.63	0.77	«	0.89	0.77
	6.00	4.03	1.97	«	2.10	1.98
Лабрадор						
1.61±0.04	1.20	0.77	0.43	2.16	3.00	0.84
	2.40	1.52	0.88	«	3.68	1.52
	6.00	3.90	2.10	«	4.80	2.64
3.71±0.01	1.20	0.69	0.51	0.29	0.66	0.37
	2.40	1.49	0.91	«	1.02	0.73
	6.00	3.93	2.07	«	1.96	1.67
4.88±0.02	1.20	0.74	0.46	0.15	0.48	0.33
	2.40	1.51	0.89	«	0.89	0.74
	6.00	3.92	2.08	«	1.75	1.60
6.69±0.05	1.20	0.73	0.47	0.11	0.50	0.39
	2.40	1.54	0.86	«	0.87	0.76
	6.00	4.03	1.97	«	1.80	1.69
7.94±0.02	1.20	0.83	0.37	0.10	0.52	0.42
	2.40	1.62	0.78	«	0.87	0.77
	6.00	4.05	1.95	«	1.97	1.87
8.82±0.06	1.20	0.79	0.41	0.13	0.49	0.36
	2.40	1.62	0.78	«	0.90	0.77
	6.00	4.07	1.93	«	1.92	1.79



**Рис. 2.** Зависимость количества поглощенного породообразующими алюмосиликатами фосфора от его конечной, постоянной во времени концентрации в растворе: 1 – роговая обманка; 2 – ортоклаз; 3 – лабрадор (данная работа); 4 – каолинит, Глуховецк; 5 – то же, Подольск; 6 – монтмориллонит, Аскания, образец 1; 7 – то же, образец 2 (Савенко, 2015).

pH растворов: (а) – 1.6–1.8; (б) – 3.7; (в) – 4.9; (г) – 6.7; (д) – 7.9; (е) – 8.8.

Многие минералы, включая силикаты, осажденные из водных растворов при низких температурах, представлены в основном рентгеноаморфным материалом, что существенно ограничивает возможности традиционных физических методов идентификации твердых фаз. Чтобы преодолеть это затруднение, был предложен метод переменных массовых соотношений минерал/раствор (Савенко, Савенко, 2009), по-

зволяющий установить стехиометрию реакции замещения и затем определить состав новообразованной фазы. Для обсуждаемых экспериментов данный прием применим лишь частично, поскольку фосфатизация силикатов протекала в условиях постоянства величины pH, создаваемой буферными растворами, и баланс ионов  $\text{H}^+$ , которые с большой долей вероятности участвуют в реакции, рассчитать невозможно.

**Таблица 4.** Зависимость коэффициента пропорциональности  $k$  в уравнении (2) от величины рН

Минерал	рН					
	1.6–1.8	3.7	4.9	6.7	7.9	8.8
Каолинит, монтмориллонит	0.58	0.58	0.54	0.50	0.44	0.44
Роговая обманка, ортоклаз, лабрадор	0.56	0.56	0.54	0.52	0.48	0.48
Среднее	0.57	0.57	0.54	0.51	0.46	0.46

**Таблица 5.** Количество кремния, перешедшего в раствор в опытах по фосфатизации силикатов, % от исходного содержания в минерале\*

рН	Минерал		
	роговая обманка	ортоклаз	лабрадор
1.6±0.1	6.2–19.4	3.8–11.2	3.9–12.3
3.7–8.8	2.5–11.0	1.9–8.1	1.7–8.0

\* – Минимальное значение соответствует исходной концентрации растворенных фосфатов 1.2 мМ, максимальное значение – 6.0 мМ.

Тем не менее попытаемся объяснить установленную в предыдущей и настоящей работах закономерность, заключающуюся в том, что эквивалентность изменения концентраций кремния и фосфатов, а также пропорциональность между конечной, постоянной во времени концентрацией фосфора и изменением его содержания в процессе фосфатизации имеют одинаковые количественные характеристики для всех изученных силикатов, относящихся к разным структурным типам и обладающих различным химическим составом. Данная закономерность может существовать, если в определенном диапазоне рН устойчивой является только одна силикатная фаза, которая образуется на поверхности различных минералов-силикатов и при контакте с фосфатсодержащими растворами замещается фосфатным минералом. При этом фосфатизации подвержены не сами минералы-силикаты, а вторичная силикатная фаза, возникающая при взаимодействии силикатов с водой. Это приводит к общим параметрам реакции фосфатизации для разных силикатов, а изменение параметров в кислой области при рН = 1.6–1.8 должно интерпретироваться как следствие устойчивости в этих условиях иной поверхностной силикатной фазы, чем в интервале рН = 3.7–8.8.

## ВЫВОДЫ

1. При взаимодействии роговой обманки, ортоклаза и лабрадора с водными растворами, содержащими 1.2–6.0 мМ фосфатов, в интервале рН = 3.7–8.8 отмечается примерно экви-

валентное изменение концентраций фосфора и кремния в растворе:  $\Delta[\text{Si}] \approx -\Delta[\text{P}]$ , тогда как при рН = 1.6±0.1 поступление растворенного кремния в 1.3–2 раза превышает удаление фосфатов, что предположительно связано с изменением стехиометрии реакции фосфатизации.

2. Количество поглощенного силикатами фосфора находится в линейной зависимости от его конечной, постоянной во времени концентрации в растворе:  $-\Delta[\text{P}] = k[\text{P}]_{\text{конеч}}$ . Значения коэффициента пропорциональности  $k$  для всех изученных минералов практически одинаковы и незначительно уменьшаются при снижении кислотности среды: с 0.56 при рН = 1.6±0.1 до 0.48 при рН = 8.8.

3. Параметры реакции фосфатизации роговой обманки, ортоклаза и лабрадора имеют те же числовые значения, что и для глинистых минералов (каолинита и монтмориллонита). Этот эффект может возникать, если фосфатизации подвержены не сами минералы-силикаты, различающиеся по структуре и составу, а вторичная силикатная фаза, образующаяся при взаимодействии силикатов с водой и устойчивая в определенном диапазоне рН. Изменение параметров реакции фосфатизации при рН = 1.6±0.1 является следствием устойчивости в этих условиях иной поверхностной силикатной фазы, чем в области более высоких значений рН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Лурье Ю.Ю. (1971) Унифицированные методы анализа вод. М.: Химия, 375 с.
- Савенко А.В. (2015) О возможности фосфатизации силикатов в условиях зоны гипергенеза. *Геохимия* (1), 92–100.
- Savenko A.V. (2015). The Possibility of Phosphatization of Silicates in the Supergene Zone. *Geochem. Int.* **53** (1), 87–94.
- Савенко В.С., Савенко А.В. (2009) Экспериментальные методы изучения низкотемпературных геохимических процессов. М.: ГЕОС, 303 с.

## EXPERIMENTAL STUDY OF SILICATES PHOSPHATIZATION IN CONDITIONS OF THE SUPERGENE ZONE (HORNBLLENDE, ORTHOCLASE, LABRADOR)

© 2019 A. V. Savenko<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *M.V. Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geology*  
*e-mail: Alla\_Savenko@rambler.ru*

Received: 17.02.2018

Received version received: 21.09.2018

Accepted: 21.09.2018

Experimental verification of the hypothesis of silicates phosphatization in conditions of the supergene zone was carried out. In addition to previous experiments with clay minerals (kaolinite and montmorillonite), phosphatization of aluminosilicates of other structural types (hornblende, orthoclase, and labrador), which for 9 months interacted with 1.2–6.0 mM orthophosphate solutions over a wide range of acidity, was studied. The existence of common for all minerals close to the linear dependence between changes in the concentrations of phosphorus and silicon in solution  $\Delta[\text{Si}] \approx -\Delta[\text{P}]$ , is ascertained. The possibility of aluminosilicates substitution with phosphate minerals at relatively low concentrations of dissolved phosphorus, corresponding to the phosphate content in soil solutions, is proved.

**Keywords:** Silicates, phosphatization, supergene zone, experimental modelling

**(For citation:** Savenko A.V. Experimental Study of Silicates Phosphatization in Conditions of the Supergene Zone (Hornblende, Orthoclase, Labrador). *Geokhimiya*. 2019;64(6):658–663. DOI: 10.31857/S0016-7525646658-663)