

УДК 550.46:550.47

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ НА МОБИЛИЗАЦИЮ МАКРО- И МИКРОЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ГОРНЫХ ПОРОД

А. В. Савенко, В. С. Савенко

Представлено академиком РАН Н.С. Касимовым 16.01.2017 г.

Поступило 13.12.2016 г.

Экспериментально изучено выщелачивание главных катионов (Na, K, Mg, Ca), щелочных и щёлочно-земельных микроэлементов (Li, Rb, Cs, Be, Sr, Ba), тяжёлых металлов (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Tl, Pb), элементов-гидролизатов (Y, PЗЭ, Ti, Th, U) и анионогенных элементов (F, Si, P, V) из горных пород разной кислотности дистиллированной водой и многокомпонентным раствором органических кислот, в котором распределение констант диссоциации соответствовало природному растворённому органическому веществу. Показано, что карбоновые кислоты, входящие в состав растворённого органического вещества поверхностных вод, вызывают резкое усиление мобилизации из силикатных пород главных катионов и микроэлементов. При этом различия в химических свойствах элементов имеют второстепенное значение, о чём свидетельствует наличие общей зависимости между параметром, характеризующим подвижность элементов на начальном этапе процесса выщелачивания, и их содержанием в породах.

Ключевые слова: главные катионы, микроэлементы, мобилизация, выщелачивание, горные породы, органические кислоты.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524853351-355>

Эрозия почвенного покрова и вынос в океан продуктов выветривания в составе материкового стока приводят к истощению запасов легкоусвояемых биотой физиологически активных форм химических элементов. Компенсация этого процесса осуществляется за счёт выветривания горных пород, которое происходит при активном участии метаболитов живых организмов и продуктов деструкции органического вещества (ОВ), в частности низкомолекулярных карбоновых кислот и продуктов их полимеризации (гуминовых, фульвовых кислот). Этот процесс — один из геохимических механизмов гомеостаза биосферы.

Агрессивность растворённого ОВ в отношении горных пород связана в основном с действием функциональных групп, количественное определение которых значительно проще установления индивидуальных соединений, идентифицированных на данный момент лишь частично. Это позволяет моделировать растворённое ОВ путём его замены смесью простых органических соединений, имеющей аналогичный с природным растворённым веществом состав по функциональным группам и константам их диссоциации.

Систематизированные данные по составу и распространению растворённых органических соединений в поверхностных и почвенно-грунтовых водах суши [1–7] послужили основой для приготовления модельного раствора органических кислот, имитирующего природное растворённое ОВ. Модельный раствор содержал следующие органические кислоты, ммоль/л: адипиновую 0,5, бензойную 2,5, винную 2,0, галловую 0,5, глутаровую 0,5, коричную 1,0, лимонную 2,0, малеиновую 0,25, малоновую 0,5, миндальную 2,0, муравьиную 2,0, пировиноградную 0,25, пропионовую 2,5, салициловую 2,0, уксусную 1,0, фталевую 2,0, щавелевую 1,0, яблочную 2,0, янтарную 0,5. Эта смесь имела распределение констант диссоциации, соответствующее природному растворённому ОВ (табл. 1), и исходную величину $pH = 2,55$.

В экспериментах использовали стандартные образцы горных пород разной кислотности, химический состав которых — в табл. 2: меймечит, андезитобазальт, альбитизированный риодацит, щелочной агпаитовый гранит со средневзвешенным размером частиц 20 ± 3 мкм. Опыты состояли из двух серий, в которых изучали взаимодействие пород соответственно с комплексным раствором органических кислот и дистиллированной водой при разном массовом отношении твёрдая фаза : раствор (1 : 500 — 1 : 50).

*Московский государственный университет**им. М.В. Ломоносова***E-mail: Alla_Savenko@rambler.ru*

Таблица 1. Распределение констант диссоциации карбоксильных групп в модельном растворе органических кислот и растворённом ОВ почвенных вод

Интервал значений $-\lg K$	Доля в общем количестве, %	
	Модельный раствор	Почвенные воды [8]
0–1	0,6	0,5
1–2	4,5	3,3
2–3	12,9	11,3
3–4	25,8	29,9
4–5	33,5	35,7
5–6	16,8	11,3
6–7	5,8	3,8
7–8	–	3,5
8–9	–	0,5
>9	–	0,3
Сумма	99,9	100,1

На протяжении 2 мес. суспензии непрерывно перемешивали по 6–8 ч/сут (изменение рН прекращалось через 1 мес.) и затем после отстаивания в течение 2 недель раствор отфильтровывали через мембранный фильтр 0,22 мкм. В фильтрате определяли содержание главных катионов (Na, K, Mg, Ca) методом капиллярного электрофореза, концентрации Si и фосфатов — стандартными колориметрическими методами, содержание фторидов — методом прямой потенциометрии, концентрации остальных микроэлементов — методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

В ходе экспериментов произошло изменение растворённого ОВ, что выразилось в появлении интенсивной коричневой окраски, усиливающейся с ростом содержания твёрдой фазы, тогда как в её отсутствие раствор почти не окрашивался. При подкислении отфильтрованного раствора выпадал коричневый осадок, подобный гуминовым кислотам. Это свидетельствует о том, что минеральное вещество горных пород выступает в роли катализатора реакции полимеризации низкомолекулярных органических кислот.

Для всех изученных образцов зависимость разности концентраций элементов i в опытах с раствором органических кислот и дистиллированной водой ($\Delta[i] = [i]_{\text{РОВ}} - [i]_{\text{H}_2\text{O}}$, мкг/л) от содержания твёрдой фазы (m , г/л) описывалась гиперболической функцией

$$\Delta[i] = \frac{A_i m}{1 + B_i m}, \quad (1)$$

где A_i, B_i — постоянные величины. После приведения (1) к линейному виду

$$\frac{1}{\Delta[i]} = a_i + b_i \frac{1}{m}$$

по экспериментальным данным были определены параметры $a_i = B_i/A_i$, $b_i = 1/A_i$ ($r \geq 0,98$), а затем на их основе вычислены значения A_i, B_i (табл. 2).

Анализ полученных данных выявил существование тесной корреляции ($r = 0,86–0,90$) между логарифмами параметра A_i в (1) и содержания химических элементов в породах $C_{i(\text{пор})}$, мас.% (рис. 1), соответствующей показательной функции

$$A_i = \lambda_i C_{i(\text{пор})}^{q_i}, \quad (2)$$

где λ_i, q_i — постоянные коэффициенты, численные значения которых близки для разных пород (табл. 3). Аналогичные зависимости $\lg B_i$ в (1) от концентраций элементов в породах отсутствуют ($r = 0,03–0,17$).

Параметр A_i в (1) характеризует подвижность химических элементов на начальном этапе процесса выщелачивания, когда в реакцию вступила лишь малая доля органических кислот и $B_i m \ll 1$. Наличие общей зависимости (2) для разных элементов означает, что на первых стадиях выщелачивания специфика их химических свойств не имеет решающего значения. Это возможно в том случае, когда растворение породообразующих минералов идёт неселективно.

Таким образом, карбоновые кислоты, входящие в состав растворённого ОВ поверхностных вод, вызывают резкое усиление мобилизации из силикатных пород главных катионов и микроэлементов. При этом различия в химических свойствах элементов имеют второстепенное значение. Последнее заключение находится в соответствии с полученными ранее данными [11], согласно которым мобилизация химических элементов из отдельных минералов происходит неселективно, поскольку связана с разрушением кристаллической решётки.

Источник финансирования. Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 14–05–00624).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мелькановицкая С.Г. // Водные ресурсы. 1978. № 1. С. 65–71.
2. Thurman E.M. Organic Geochemistry of Natural Waters. Dordrecht: W. Junk Publ., 1985. 497 p.
3. Орлов Д.С. Химия почв. М.: Изд-во МГУ, 1992. 400 с.
4. Woolard C.D., Linder P.W. // Sci. Total Environ. 1999. V. 226. № 1. P. 35–46.
5. Stephens J.C. Response of Soil Mineral Weathering to Elevated Carbon Dioxide. Ph.D. Thesis. Pasadena: California Inst. Techn., 2002. 179 p.
6. Ullman W.J., Welch S.A. Water-Rocks Interactions, Ore Deposits, and Environmental Geochemistry // Geochem. Soc. Amer. Spec. Publ. 2002. № 7. P. 3–35.

Таблица 2. Содержание химических элементов в использованных образцах горных пород ($C_{i(\text{пор})}$, мас.%) и определённые по экспериментальным данным параметры A_i и B_i зависимости (1)

Элемент i	Меймечит (ДВМ)			Андезитобазальт (ДВБ)			Альбитизированный риодацит (ДВР)			Щелочной агапитовый гранит (СГ-3)		
	$C_{i(\text{пор})}$ [9]	A_i	B_i	$C_{i(\text{пор})}$ [9]	A_i	B_i	$C_{i(\text{пор})}$ [9]	A_i	B_i	$C_{i(\text{пор})}$ [10]	A_i	B_i
Щелочные элементы												
Li	0,0009	0,0094	0,523	0,0010	0,0023	0,048	0,0040	0,020	0,085	0,0052	0,0013	0,039
Na	0,13	130	0,031	2,73	1270	0,168	2,61	197	0,013	3,15	127	0,0012
K	0,087	145	0,027	1,74	172	0,027	3,01	3640	0,218	3,85	909	0,067
Rb	0,0012	0,0062	0,168	0,0037	0,00065	0,035	0,020	0,099	0,237	0,014	0,0054	0,062
Cs	0,0002	0,00075	0,349	0,0002	0,000079	0,075	0,007	0,060	0,329	0,00045	0,00063	0,650
Щелочноземельные элементы												
Be	0,00006	0,00013	0,068	0,00013	0,00015	0,058	0,0003	0,00021	0,0096	0,0005	0,00030	0,011
Mg	18,1	172000	0,500	2,44	4810	0,00038	0,43	3640	0,193	0,06	176	0,145
Ca	3,22	312	0,010	4,68	5880	0,118	2,07	980	0,011	0,23	400	0,067
Sr	0,0035	0,012	0,171	0,042	0,086	0,220	0,016	0,015	0,033	0,0008	0,0030	0,013
Ba	0,0040	0,072	0,770	0,060	0,058	0,218	0,071	0,051	0,128	0,009	0,028	0,094
Тяжёлые металлы												
Mn	0,132	0,813	0,302	0,116	0,129	0,011	0,043	0,207	0,080	0,093	0,059	0,0072
Fe	8,78	78,1	0,516	6,02	8,13	0,015	2,32	14,8	0,093	3,15	3,82	0,023
Co	0,012	0,128	0,319	0,0023	0,0070	0,023	0,0005	0,0030	0,076	0,00013	0,00040	0,0052
Ni	0,130	1,09	0,207	0,0040	0,023	0,016	0,0006	0,0041	0,043	0,0006	0,0035	0,015
Cu	0,0090	0,086	0,263	0,0070	0,034	0,039	0,0045	0,035	0,011	0,0012	0,014	0,044
Zn	0,0085	0,042	0,317	0,0070	0,0082	0,052	0,0050	0,015	0,042	0,014	0,0056	0,0093
Cd	—	0,000083	0,059	—	0,000044	0,074	—	0,00040	0,152	—	0,000047	0,043
Tl	—	0,00078	0,147	—	0,000020	0,348	—	0,0021	0,326	—	0,000042	0,053
Pb	0,0002	0,0013	0,134	0,0009	0,00029	0,039	0,0014	0,0063	0,305	0,0010	0,0063	0,099
Элементы-гидролизаты												
Y	0,0005	0,0044	0,259	0,0034	0,011	0,050	0,0030	0,0057	0,042	0,0060	0,0093	0,076
La	0,0012	0,012	0,369	0,0016	0,0076	0,056	0,0040	0,0060	0,074	0,0045	0,0085	0,162
Ce	—	0,021	0,321	0,0040	0,019	0,055	0,0080	0,014	0,070	0,0090	0,021	0,037
Pr	—	0,0021	0,288	—	0,0026	0,051	—	0,0017	0,064	—	0,0033	0,156
Nd	—	0,0080	0,315	—	0,012	0,056	—	0,0070	0,061	0,0050	0,014	0,138
Sm	—	0,0013	0,252	—	0,0026	0,053	—	0,0014	0,054	0,0010	0,0031	0,102
Eu	—	0,00032	0,157	—	0,00038	0,061	—	0,00014	0,055	0,00004	0,00010	0,075
Gd	—	0,0011	0,255	—	0,0026	0,056	—	0,0013	0,044	—	0,0025	0,066
Tb	—	0,00018	0,291	—	0,00035	0,051	—	0,00020	0,044	0,00017	0,00032	0,041
Dy	—	0,00084	0,223	—	0,0021	0,049	—	0,0012	0,043	—	0,0015	0,024
Ho	—	0,00018	0,268	—	0,00040	0,050	—	0,00023	0,041	—	0,00025	0,014
Er	—	0,00042	0,201	—	0,0011	0,046	—	0,00060	0,035	0,0005	0,00061	0,0055
Tm	—	0,000028	0,052	—	0,00014	0,044	—	0,000083	0,044	—	0,000077	0,0056
Yb	—	0,00029	0,151	0,0003	0,00085	0,042	0,0003	0,00045	0,040	0,0007	0,00042	0,0035
Lu	—	0,000022	0,039	—	0,00012	0,042	—	0,000055	0,027	0,00009	0,000056	0,0070
Ti	0,48	0,588	0,406	0,67	0,524	0,210	0,23	0,840	0,764	0,16	0,028	0,085
Th	—	0,0010	0,129	0,0003	0,00055	0,039	0,0012	0,0036	0,063	0,0008	0,0019	0,081
U	—	0,00015	0,090	—	0,00020	0,045	0,0003	0,00031	0,043	0,00018	0,00039	0,054
Анионогенные элементы												
F	0,03	1490	0,171	0,04	373	0,077	0,04	433	0,171	0,062	49,0	0,0098
Si	18,3	261	0,182	26,6	2120	0,180	32,0	1600	0,117	34,9	980	0,054
P	0,044	559	0,444	0,161	862	0,077	0,031	260	0,073	0,010	31,4	0,014
V	0,009	0,028	0,719	0,018	0,016	0,228	0,003	0,015	0,152	0,0006	0,0014	0,028

Примечание. Прочерк означает отсутствие данных.

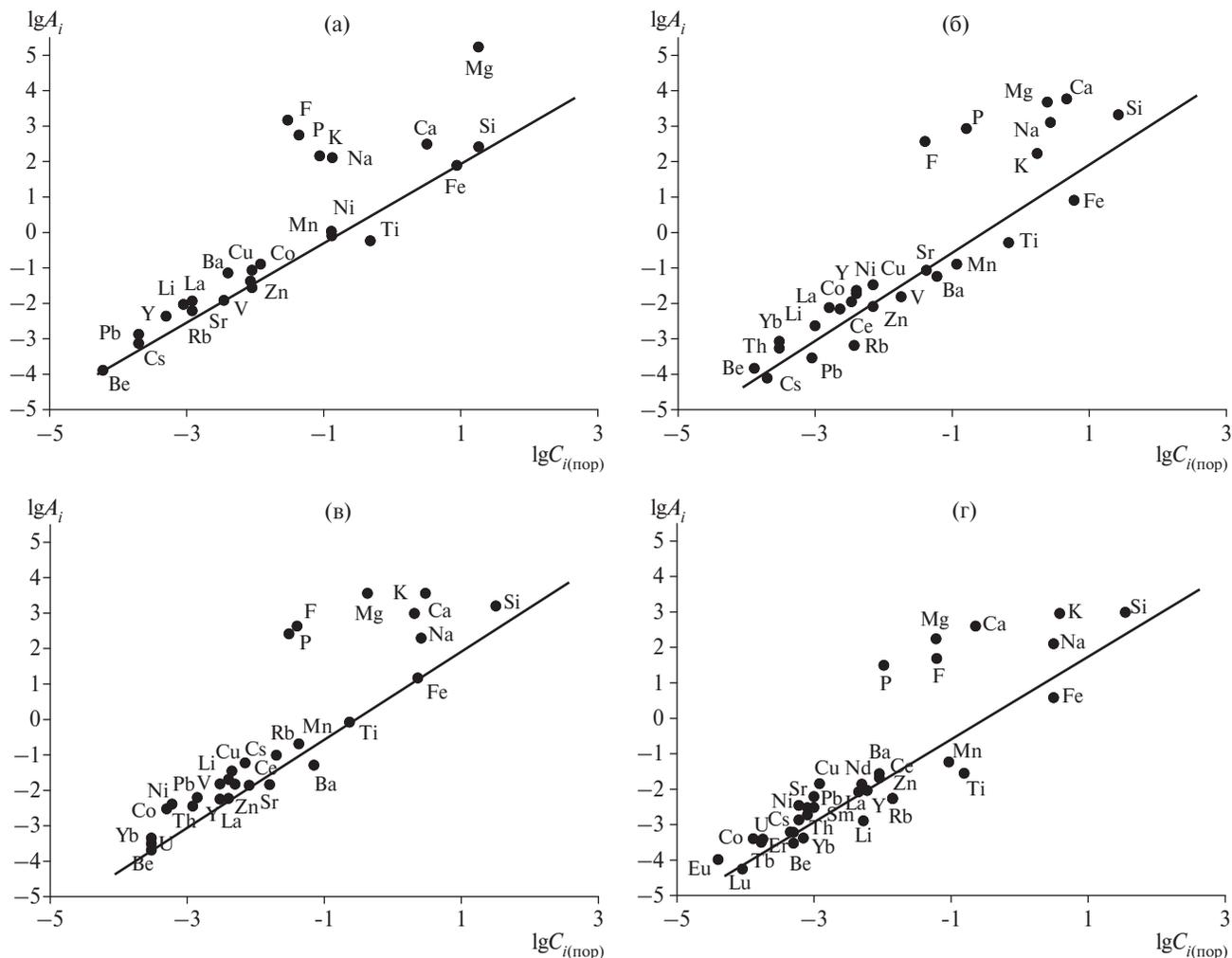


Рис. 1. Зависимости между логарифмами параметра A_i в (1) и содержания химических элементов в породах ($C_{i(пор)}$, мас.%): а — меймечит, б — андезитобазальт, в — альбитизированный риодацит, г — щелочной агапитовый гранит.

Таблица 3. Численные значения коэффициентов λ_i , q_i в (2)

Образец	$\lg \lambda_i$	q_i
Меймечит	1,99	1,31
Андезитобазальт	1,69	1,48
Альбитизированный риодацит	1,94	1,48
Щелочной агапитовый гранит	1,37	1,31
Среднее	$1,75 \pm 0,28$	$1,40 \pm 0,10$

7. Bertin C., Yang X.H., Weston L.A. // Plant and Soil. 2003. V. 256. № 1. P. 67–83.

8. Soil Chemistry and Biogeochemical Processes in Soil. Oslo: Univ. Oslo Depart. Chem., 2006, 58 p.
 9. Стандартные образцы состава дальневосточных магматических пород. Иркутск: НИИ прикл. физики Иркут. гос. ун-та, 2002. 24 с.
 10. Стандартные образцы химического состава природных минералов. Иркутск: Иркут. гос. ун-т, 1990. 220 с.
 11. Savenko A.V., Savenko V.S. Mobilization of Trace Elements from the Rocks under Action of Organic Acids. In: Abstr. 26th Annual V.M. Goldschmidt Conf. June 26 — July 1, 2016. Yokohama, 2016. P. 2751.

EFFECT OF NATURAL ORGANIC ACIDS ON MOBILIZATION OF MACRO- AND MICROELEMENTS FROM ROCKS

A. V. Savenko, V. S. Savenko

Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

Presented by Academician of the RAS N.S. Kasimov January 16, 2017

Received December 13, 2016

Experimental study of leaching of the main cations (Na, K, Mg, and Ca), alkaline and alkali-earth microelements (Li, Rb, Cs, Be, Sr, and Ba), heavy metals (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Tl, and Pb), hydrolyzate elements (Y, RZ, Ti, Th, and U), and anionic elements (F, Si, P, and V) from rocks of different acidity with distilled water and a multicomponent solution of organic acids, having the distribution of dissociation constants corresponding to natural dissolved organic matter was carried out. It has been shown that carboxylic acids, which are part of the dissolved organic matter contained in surface waters, cause a sharp increase in the mobilization of both the main cations and trace elements from silicate rocks. The chemical properties of the elements are of secondary importance, as was shown by the general correlation between the parameter related to the mobility of the elements at the initial stage of the leaching and their content in the rocks.

Keywords: main cations, trace elements, mobilization, leaching, rocks, organic acids.