

УДК 550.424:550.46

А.В. Савенко¹, В.С. Савенко²

КИСЛОТНАЯ МОБИЛИЗАЦИЯ АЛЮМИНИЯ ИЗ МИНЕРАЛОВ И ГОРНЫХ ПОРОД

Экспериментально изучено выщелачивание алюминия из минералов (роговая обманка, биотит, мусковит, микроклин, лабрадорит, альбит) и горных пород (гранит, туфопесчаник, кристаллический сланец) подкисленной речной водой. Установлена зависимость концентрации алюминия от кислотности раствора: $\lg[Al] = A - BpH$, в которой угловой коэффициент B имеет примерно одинаковое значение для всех образцов, равное $0,74 \pm 0,06$. Сделан вывод, что в растворе преобладают полимерные гидроксокомплексы алюминия. Критическая величина pH, ниже которой концентрация растворенного алюминия превышает ПДК для рыбохозяйственных водоемов, составляет $6,6 \pm 0,3$.

Ключевые слова: алюминий, мобилизация, выщелачивание, алюмосиликаты, закисление поверхностных вод.

Leaching of aluminum from minerals (hornblende, biotite, mica, microcline, labradorite, albite) and rocks (granite, tuff sandstone, schist) by the acidified river water was experimentally studied. The relationship between aluminum concentration and solution acidity $\lg[Al] = A - BpH$ in which slope coefficient B has roughly the same value for all samples, equal 0.74 ± 0.09 , was established. It was drawn a conclusion on prevailing of polymeric hydroxocomplexes of aluminum into solution. The critical pH value below which concentration of dissolved aluminum exceeds the maximum allowable concentration (MAC) for fishery water bodies makes 6.6 ± 0.3 .

Key words: aluminum, mobilization, leaching, aluminosilicates, acidizing of surface waters.

Введение. Изучение закономерностей распределения и миграции алюминия в природных водах в последнее время вызывает повышенный интерес в связи с обнаружением высокой токсичности его растворенных форм в отношении растений, животных и человека [Ершов, Плетнева, 1989; Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989; Овчинников, 1990; Башкин, 2008]. Предельно допустимая концентрация (ПДК) алюминия для вод хозяйственно-питьевого и культурно-бытового использования в России установлена на уровне $0,2-0,5$ мг/л [ГН 2.1.5.1315-03, 2003] (в некоторых странах она снижена до $0,1$ мг/л); для рыбохозяйственных водоемов эта величина существенно ниже и составляет $0,04$ мг/л [Нормативы..., 2016]. Последнее значение совпадает со средней концентрацией алюминия в речных водах ($0,032-0,050$ мг/л [Martin, Meybeck, 1978; Martin, Whitfield, 1983; Гордеев, 1983; Gaillardet et al., 2004]) и чуть выше среднего содержания алюминия в грунтовых водах разных природно-климатических зон ($0,015-0,037$ мг/л [Шварцев, 1998]). Поэтому любые процессы, приводящие даже к не очень значительному повышению концентрации растворенного алюминия, могут вызывать резкое ухудшение экологического состояния водных объектов.

Характерная черта распределения алюминия в поверхностных и подземных водах — зависимость

его концентрации от кислотности среды, эта зависимость наиболее отчетливо проявляется при $pH < 5,0-5,5$ [Hendry, Brezonik, 1984; Hooper, Shoemaker, 1985; Cronan, Goldstein, 1989; Neal, Nils, 1989; Thomas et al., 1992]. Основным источником алюминия в природных водах служат горные породы, состоящие преимущественно из алюмосиликатов. Имеются многочисленные доказательства того, что мобилизация алюминия из горных пород и почв усиливается с увеличением кислотности вод [Cronan, Schofield, 1979; Johnson et al., 1981; Steinnes, Henriksen, 1993; Hindar, Lydersen, 1994 и др.]. При этом значительный вклад в кислотность поверхностных и подземных вод вносят органические кислоты, которые, образуя комплексные соединения с алюминием, также способствуют его мобилизации из горных пород и почв [Urban et al., 1990; Agren, Jacks, 1991; Berggren, 1992]. В естественных условиях эффекты совместного действия кислотности и комплексообразования разделить чрезвычайно сложно, что затрудняет оценку роли каждого из этих факторов в мобилизации алюминия. Цель наших исследований состояла в экспериментальном определении параметров зависимости мобилизации алюминия из главных порообразующих минералов и горных пород от кислотности водной среды в отсутствие растворенных органических веществ.

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

Материалы и методы исследований. Методика экспериментов. В опытах использовали 6 мономинеральных фракций основных породообразующих алюмосиликатов (роговая обманка, биотит, мусковит, микроклин, лабрадорит, альбит) и 3 образца горных пород (гранит, туфопесчаник, кристаллический сланец) с химическим составом, приведенным в табл. 1. Растертые до состояния пудры (<100 мкм) образцы смешивали в соотношении 1:100 с водой из р. Москва, величину pH которой варьировали в интервале от 2,1 до 8,0 добавлением небольшого количества 1 М серной кислоты. Содержание главных ионов в речной воде было следующим, мг/л: Na^+ 6,6; K^+ 1,9; Mg^{2+} 16,5; Ca^{2+} 61,1; Cl^- 7,0; SO_4^{2-} 12,5; HCO_3^- 246,5; минерализация (*M*) составила 352 мг/л. Для контроля установления равновесного состояния была выполнена дополнительная серия экспериментов с переменным отношением твердая фаза : раствор. В течение 9 мес. опыты выдерживали при периодическом перемешивании, после чего растворы отфильтровывали через мембранный фильтр 0,45 мкм и измеряли в них величину pH потенциометрическим методом с точностью $\pm 0,005$, а также содержание алюминия и кремния спектрофотометрическими методами с применением эриохромцианина и молибдата аммония соответственно [Лурье, 1971] с относительной погрешностью $\pm 3\%$.

Результаты исследований и их обсуждение. Проведенные нами эксперименты показали (табл. 2), что практически во всем изученном интервале pH растворение алюмосиликатов происходило инконгруэнтно, о чем свидетельствует сопоставление отношения количества перешедших в раствор алюминия и кремния с соответствующим отношением в твердой фазе. Для большинства мономинеральных фракций (роговая обманка, биотит, мусковит и лабрадорит) отношение равновесных концентраций алюминия и кремния во всем диапазоне кислотности было ниже, чем в твердой фазе. Для микроклина, альбита и горных пород при $\text{pH} > 4$ также отмечалось избыточное выделение в раствор кремния, тогда как при $\text{pH} < 4$, напротив, выделялся избыток алюминия.

Для всех минералов и горных пород наблюдалась линейная зависимость между логарифмом концентрации растворенного алюминия ($[\text{Al}]$, М) и величиной pH (рисунок):

$$\lg[\text{Al}] = A - B\text{pH}, \quad (1)$$

в которой значения углового коэффициента *B* близки для разных образцов и в среднем составляют $0,74 \pm 0,06$ (табл. 3).

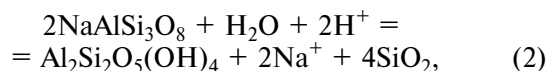
Факт инконгруэнтного растворения и примерно одинаковая величина коэффициента *B* для разных образцов позволяют предположить, что конечный состав растворов во всех случаях контролируется одной и той же реакцией. Наиболее вероятными представляются две следующие схемы.

Таблица 1

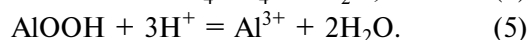
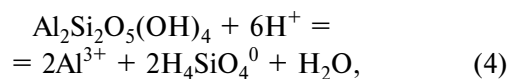
Химический состав минералов и горных пород, масс.%

Компонент	Роговая обманка	Биотит	Мусковит	Микроклин	Лабрадорит	Альбит	Гранит	Туфопесчаник	Кристаллический сланец
SiO_2	37,63	36,37	46,26	68,11	51,61	67,93	71,44	63,29	44,30
TiO_2	1,87	1,54	0,46	<0,01	1,23	<0,01	0,39	0,71	1,78
Al_2O_3	13,86	19,01	32,63	16,55	23,32	18,97	14,61	16,40	15,41
Fe_2O_3	19,57	21,06	2,46	0,12	5,85	0,22	3,20	4,30	11,09
MnO	0,16	0,45	0,04	<0,01	0,06	<0,01	0,01	н/о	0,09
MgO	11,93	8,03	1,26	0,01	1,36	0,01	0,32	1,46	7,79
CaO	10,68	0,05	0,10	0,26	9,59	0,06	1,10	3,04	7,44
Na_2O	2,12	0,21	0,62	2,86	4,26	11,28	2,37	2,33	1,84
K_2O	0,36	9,34	10,30	10,66	0,84	0,24	3,96	2,34	0,86
P_2O_5	0,02	<0,01	0,02	0,05	0,29	<0,01	0,23	0,22	0,16
п.п.п.	1,34	3,31	5,02	0,49	0,96	0,34	н/о	н/о	н/о
Сумма	99,54	99,37	99,17	99,11	99,37	99,05	97,63	94,09	90,76

По первой схеме при взаимодействии исходной твердой фазы с кислым раствором образуется вторичный алюмосиликат — каолинит, являющийся в этих условиях наиболее устойчивой фазой. По второй схеме в силу кинетических ограничений (медленная скорость образования каолинита) твердофазными продуктами взаимодействия минералов и горных пород с кислым раствором становятся кремнезем и труднорастворимые оксигидроксиды алюминия и железа. Эти два варианта иллюстрируют реакции (2) и (3) на примере растворения альбита:

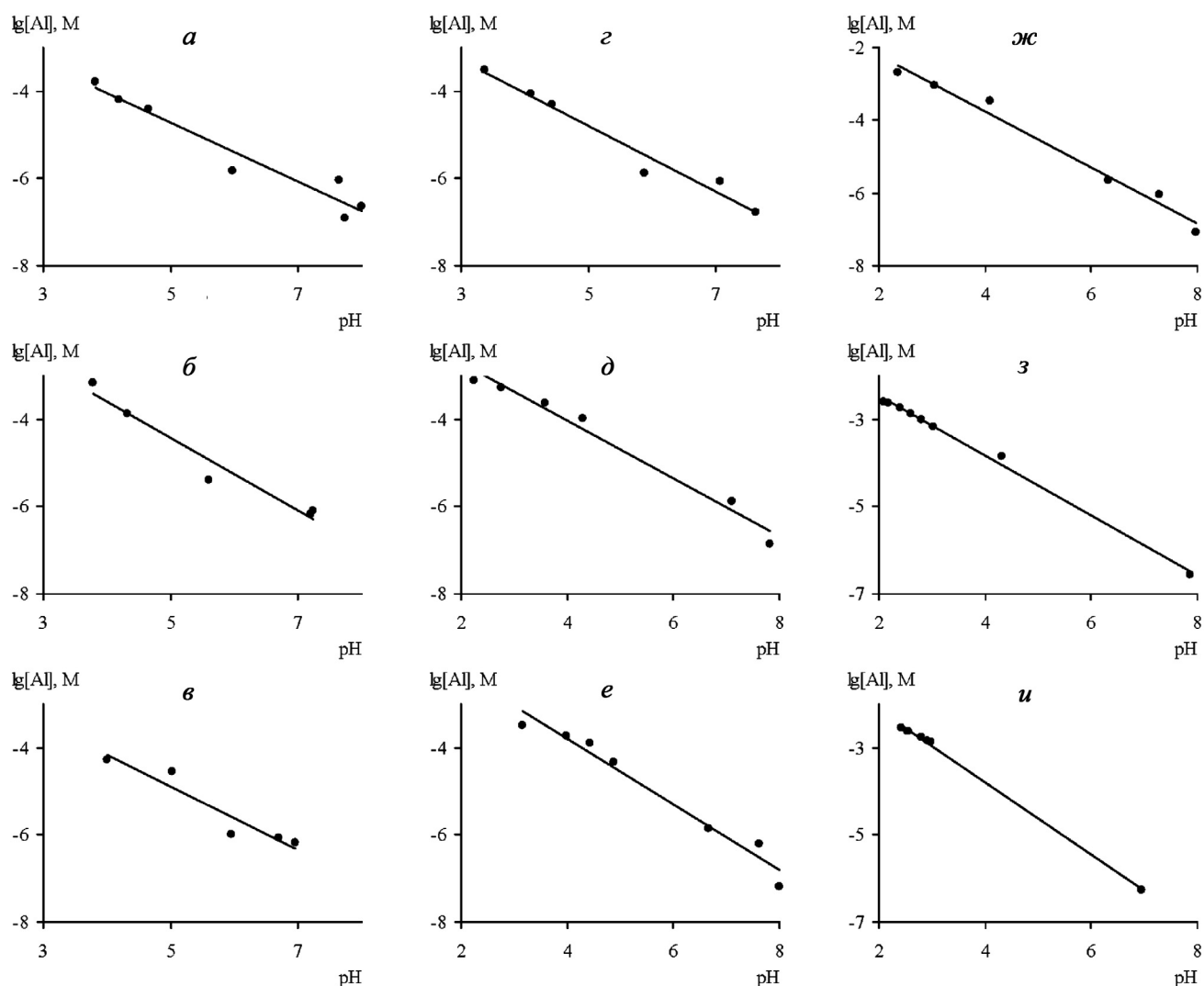


Отсюда следует, что концентрация алюминия должна контролироваться растворимостью либо каолинита, либо оксигидроксида алюминия и зависеть от величины pH. При $\text{pH} < 5$ в растворе преобладают ионы Al^{3+} [Назаренко и др., 1979], что приводит к следующей форме записи реакций растворения каолинита и оксигидроксида алюминия (гиббсита):



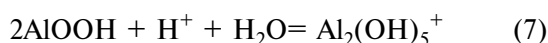
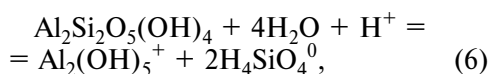
Стехиометрия реакций (4) и (5) дает величину углового коэффициента *B* в зависимости (1), равную 3, что в 4 раза превышает наблюдавшееся в экспериментах значение.

Указанное несоответствие можно объяснить тем, что, помимо мономерного растворенного алюминия, в природных водах присутствуют его поли-

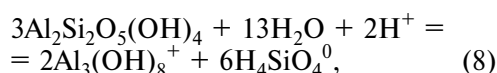


Зависимость логарифма концентрации растворенного алюминия от величины pH при кислотном выщелачивании из основных породообразующих минералов и горных пород: а — роговая обманка, б — биотит, в — мусковит, г — микроклин, д — лабрадорит, е — альбит, ж — гранит, з — туфопесчаник, и — кристаллический сланец

мерные формы $\text{Al}_2(\text{OH})_5^+$, $\text{Al}_3(\text{OH})_8^+$, $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$, $\text{Al}_4(\text{OH})_{10}^{2+}$ и др. [Sillen, Martell, 1964], важную роль которых отмечали многие авторы [Матвеева и др., 1976; Bourrie et al., 1989; May, 1992]. Для реакций растворения каолинита или гиббсита с образованием полимерных форм растворенного алюминия угловой коэффициент в зависимости (1) оказывается существенно меньше. При доминировании в растворе $\text{Al}_2(\text{OH})_5^+$



угловой коэффициент B равен 0,5; при преобладании $\text{Al}_3(\text{OH})_8^+$



угловой коэффициент B еще меньше и составляет $1/3$. В зависимости от преобладания тех или иных

форм алюминия в растворе величина B может изменяться в широких пределах, но ее постоянство означает неизменность определенного соотношения форм нахождения алюминия в данных условиях. Таким образом, присутствие полимерных гидроксокомплексов алюминия способно снижать угловой коэффициент B до наблюдаемого в наших экспериментах значения $0,74$ ($\sim 3/4$).

Экспериментально установленные параметры зависимости концентрации растворенного алюминия от кислотности водной среды позволяют определить критические значения pH, ниже которых концентрация алюминия будет превышать ПДК для водоемов рыбохозяйственного назначения ($0,04$ мг/л, или $1,48$ мкМ). Для всех изученных минералов и горных пород критическая величина pH мало отличается и составляет $6,6 \pm 0,3$. Кислотность поверхностных вод довольно часто превосходит это значение, и в таких случаях в целях экологической мелиорации водных объектов необходимо проводить известкование, высокая эффективность которого показана в ряде работ, например в [Grieve, 1990].

Таблица 2

**Выщелачивание алюминия из основных породообразующих минералов и горных пород при закислении
поверхностных вод (отношение твердая фаза : раствор 1:100)**

Равновес- ный рН	Равновесная концентрация в растворе		Атомное отношение Al/Si в растворе
	Al, мкМ	Si, мМ	
Роговая обманка (Al/Si _{атом} = 0,434)			
7,99	0,23	0,169	0,001
7,74	0,12	0,176	0,001
7,64	0,90	0,197	0,005
5,98	1,50	0,224	0,007
4,66	38,9	0,264	0,147
4,18	64,6	0,297	0,218
3,83	160	0,477	0,335
Биотит (Al/Si _{атом} = 0,616)			
7,24	0,80	0,308	0,003
7,19	0,67	0,366	0,002
5,61	4,03	0,772	0,005
4,31	135	1,37	0,099
3,77	675	1,99	0,339
Мусковит (Al/Si _{атом} = 0,831)			
6,96	0,66	0,192	0,003
6,70	0,83	0,223	0,004
5,95	1,03	0,331	0,003
5,02	28,8	0,376	0,077
4,01	53,3	0,611	0,087
Микроклин (Al/Si _{атом} = 0,286)			
7,64	0,16	0,201	0,001
7,08	0,83	0,248	0,003
5,88	1,29	0,317	0,004
4,43	49,6	0,436	0,114
4,09	89,5	0,541	0,165
3,37	302	0,878	0,344
Лабрадорит (Al/Si _{атом} = 0,533)			
7,81	0,14	0,202	0,001
7,12	1,35	0,282	0,005
4,30	108	0,752	0,144
3,57	231	1,69	0,137
2,77	549	3,25	0,169
2,25	798	2,75	0,290

Равновес- ный рН	Равновесная концентрация в растворе		Атомное отношение Al/Si в растворе
	Al, мкМ	Si, мМ	
Альбит (Al/Si _{атом} = 0,329)			
8,02	0,06	0,185	0,0003
7,62	0,62	0,193	0,003
6,67	1,43	0,214	0,007
4,88	46,9	0,264	0,178
4,42	125	0,409	0,306
3,98	185	0,486	0,381
3,15	327	0,560	0,584
Гранит (Al/Si _{атом} = 0,241)			
7,97	0,083	0,276	0,0003
7,29	0,87	0,340	0,003
6,32	2,21	0,510	0,004
4,09	345	0,841	0,410
3,04	872	1,08	0,807
2,35	2020	1,88	1,07
Туфопесчаник (Al/Si _{атом} = 0,305)			
7,87	0,28	0,265	0,001
4,32	138	0,546	0,253
3,03	669	0,941	0,711
2,80	993	1,38	0,720
2,61	1370	1,74	0,787
2,40	1900	2,38	0,798
2,17	2300	3,15	0,730
2,08	2490	3,14	0,793
Кристаллический сланец (Al/Si _{атом} = 0,410)			
6,94	0,55	0,224	0,002
2,97	1330	1,78	0,747
2,92	1470	1,96	0,750
2,79	1760	2,27	0,775
2,56	2310	2,95	0,783
2,55	2400	3,09	0,777
2,43	2890	3,81	0,759

Таблица

Таблица 3

**Параметры зависимости (1) для разных минералов
и горных пород**

Образец	<i>A</i>	<i>B</i>	Коэффициент корреляции, <i>r</i>
Роговая обманка	-1,35	0,68	0,969
Биотит	-0,27	0,83	0,978
Мусковит	-1,29	0,72	0,951
Микроклин	-1,03	0,75	0,984
Лабрадорит	-1,38	0,66	0,988
Альбит	-0,81	0,75	0,984
Гранит	-0,66	0,77	0,991
Туфопесчаник	-1,09	0,68	0,998
Кристаллический сланец	-0,46	0,83	0,999
Среднее	—	0,74±0,06	—

Заключение. При взаимодействии моно-минеральных фракций алюмосиликатов (роговая обманка, биотит, мусковит, микроклин, лабрадорит, альбит) и горных пород (гранит, туфопесчаник, кристаллический сланец) с подкисленной речной водой концентрация выщелоченного алюминия зависит от кислотности раствора: $\lg[Al] = A - BpH$. Угловой коэффициент *B* в этой зависимости близок для всех образцов и в среднем составляет 0,74±0,06. Такая величина *B* свидетельствует о том, что в растворе преобладают полимерные гидроксокомплексы алюминия. Критическое значение pH, ниже которого концентрация растворенного алюминия превышает ПДК для водоемов рыбохозяйственного использования, для всех минералов и горных пород находится в интервале 6,6±0,3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Башкин В.Н. Биогеохимия. М.: Высшая школа, 2008.
- ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. М.: Минздрав России, 2003.
- Гордеев В.В. Речной сток в океан и черты его геохимии. М.: Наука, 1983.
- Ершов Ю.А., Плетнева Т.А. Механизмы токсического действия неорганических соединений. М.: Медицина, 1989.
- Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989.
- Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. М.: Химия, 1971.
- Матвеева Л.А., Васильева Л.А., Рождественская З.С. Особенности поведения алюминия в разбавленных растворах, условия и формы его осаждения // Кора выветривания. Вып. 15. М.: Наука, 1976. С. 201–227.
- Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979.
- Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения (утверждены приказом Минсельхоза России от 13 декабря 2016 г. № 552). М.: Минсельхоз России, 2016.
- Овчинников Л.Н. Прикладная геохимия. М.: Недра, 1990.
- Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: Недра, 1998.
- Agren S., Jacks G. Aluminium from two glacial tills — flows and retention mechanism // Aqua Fennica. 1991. Vol. 21, N 1. P. 29–37.
- Berggren D. Speciation and mobilization of aluminium and cadmium in podzols and cambisols of S. Sweden // Water, Air, and Soil Pollut. 1992. Vol. 62, N 1–2. P. 125–156.
- Bourrie G., Grimaldi C., Regeard A. Monomeric versus mixed monomeric-polymeric models for aqueous aluminium species: Constraints from low-temperature natural waters in equilibrium with gibbsite under temperate and tropical climate // Chem. Geol. 1989. Vol. 76, N 3–4. P. 403–417.
- Cronan C.S., Goldstein R.A. ALBIOS: A comparison of aluminum biogeochemistry in forested watersheds exposed to acidic deposition // Advances in Environmental Science. Acidic Precipitation. Vol. 1. N.Y.: Springer-Verlag, 1989. P. 113–135.
- Cronan C.S., Schofield C.L. Aluminum leaching response to acid precipitation: Effects on high-elevation watersheds in the Northeast // Science. 1979. Vol. 204, N 4390. P. 304–306.
- Gaillardet J., Viers J., Dupre B. Trace elements in river waters // Treatise on Geochemistry. Vol. 5. Amsterdam: Elsevier-Pergamon, 2004. P. 225–272.
- Grieve I.C. Effects of catchment liming and afforestation on the concentration and fractional composition of aluminium in the Loch Fleet catchment, SW Scotland // J. Hydrol. 1990. Vol. 115, N 1–4. P. 385–396.
- Hendry C.D., Brezonik P.L. Chemical composition of softwater Florida lakes and their sensitivity to acid precipitation // Water Res. Bull. 1984. Vol. 20, N 1. P. 75–86.
- Hindar A., Lydersen E. Extreme acidification of a lake in southern Norway caused by weathering of sulphide-containing bedrock // Water, Air, and Soil Pollut. 1994. Vol. 77, N 1–2. P. 17–25.
- Hooper R.P., Shoemaker C.A. Aluminum mobilization in an acidic headwater stream: Temporal variation and mineral dissolution disequilibria // Science. 1985. Vol. 229, N 4712. P. 463–465.
- Johnson N.M., Driscoll C.T., Eaton J.S. et al. «Acid rain», dissolved aluminum and chemical weathering at the Hubbard Brook experimental forest, New Hampshire // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1981. Vol. 45, N 9. P. 1421–1437.
- Martin J.M., Meybeck M. Major elements contents in river dissolved and particulate loads // Biogeochemistry of Estuarine Sediments. Paris: UNESCO, 1978. P. 95–110.
- Martin J.M., Whitfield M. The significance of the river input of chemical elements to the ocean // Trace Metal in Sea Water. N.Y.: Plenum Press, 1983. P. 265–296.
- May H.M. The hydrolysis of aluminum: Conflicting models and the interpretation of aluminum geochemistry // Water-Rock Interaction. Rotterdam: Balkema, 1992. P. 13–21.
- Neal C., Nils C. Inorganic aluminium-hydrogen ion relationships for acidified streams; the role of water mixing processes // Sci. Total Environ. 1989. Vol. 80, N 2–3. P. 195–203.
- Sillen L.G., Martell A.E. Stability constants of metal-ion complexes. L.: Chemical Society, Burlington House, 1964.
- Steinnes E., Henriksen A. Metals in small Norwegian lakes: Relation to atmospheric deposition of pollutants // Water, Air, and Soil Pollut. 1993. Vol. 71, N 1–2. P. 167–174.
- Thomas R., Meybeck M., Beim A. Lakes and reservoirs // Water Quality Assessments. L.: Chapman and Hall, 1992. P. 317–369.
- Urban N.R., Gorham E., Underwood J.K. et al. Geochemical processes controlling concentrations of Al, Fe, and Mn in Nova Scotia lakes // Limnol. and Oceanogr. 1990. Vol. 35, N 7. P. 1516–1534.

Поступила в редакцию
13.02.2018