Влияние фазовых переходов вода–лед на устойчивость алюмосиликатов

Савенко А.В., Савенко В.С.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия,

E-mail: Alla_Savenko@rambler.ru

АННОТАЦИЯ: Экспериментально изучена устойчивость основных породообразующих минералов в условиях периодических фазовых переходов вода–лед. Показано, что при избытке воды замораживание приводит к снижению выщелачивания натрия, калия, магния, кальция и кремния, которое в наибольшей степени проявляется при максимальной доле неизменной твердой фазы, тогда как с течением времени этот эффект становится менее значимым.

The effect of water–ice phase changes on the stability of aluminosilicates

Savenko A.V., Savenko V.S.

M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, E-mail: Alla_Savenko@rambler.ru

ABSTRACT: Stability of the major rock-forming minerals under the conditions of periodic water–ice phase changes was experimentally studied. It was shown that at the water excess, freezing leads to decrease in the leaching of sodium, potassium, magnesium, calcium, and silicon, which is most pronounced at the maximum quantity of unchanged solid phase, while over time this effect becomes less significant.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из характерных черт гидрохимии Арктики служат достаточно высокие значения модуля стока растворенных веществ [4] на фоне пониженных скоростей биологических и химических процессов, что связывается со вскрытием газовой-жидких включений в минералах и увеличением степени дисперсности (удельной поверхности) пород в результате кристаллизационного давления замерзшей воды [2–4, 6]. При этом остается неясным, оказывает ли само по себе контактное замерзание воды и последующее таяние льда какое-либо воздействие на свойства минералов. В настоящей работе приведены некоторые результаты экспериментального изучения влияния фазовых переходов вода–лед на мобилизацию химических элементов из основных породообразующих минералов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Опыты состояли из двух серий, существенно различавшихся по продолжительности. Первая, короткая серия включала всего 34 цикла замораживания–оттаивания суспензий минералов (роговой обманки, микроклина, альбита, лабрадора и мусковита) в дистиллированной воде. Образцы, химический состав которых приведен в табл. 1, измельчали до размера зерен 0.25–0.5 мм и смешивали с водой в массовом соотношении 1 : 10. Со всеми минералами было выполнено по 2 параллельных опыта. Один через каждые 12 часов переносили из помещения с температурой 22±1°C в морозильную камеру с температурой –18°C и обратно, а другой (кон-

трольный) все время находился при 22±1°C. В конце экспериментов пробы отфильтровывали через мембранный фильтр 0.22 мкм, и в фильтрате определяли концентрации натрия, калия, магния и кальция методом капиллярного электрофореза [1], а также кремния колориметрическим методом с молибдатом аммония [5].

Во второй серии экспериментов, продолжавшейся 3 года, использовали мономинеральные фракции роговой обманки, микроклина, ортоклаза, альбита, лабрадора, биотита, флогопита, мусковита, каолинита и монтмориллонита (табл. 1). Образцы измельчали до состояния «пудры», чтобы вскрыть основное количество газовой-жидких включений, и они в одинаковом количестве присутствовали бы в контрольных опытах и опытах с замораживанием и оттаиванием, а также чтобы минимизировать эффекты кристаллизации льда в трещинно-поровом пространстве. По 6 г минералов помещали в полипропиленовые флаконы и заливали 30 мл дистиллированной воды (массовое отношение твердой и жидкой фаз 1 : 5). Один флакон (контроль) постоянно находился при температуре 22±1°C, а другой в течение всего времени эксперимента подвергался переменным циклам замораживания–оттаивания (–18°C и 22±1°C) продолжительностью по 2–3 дня. Всего было проведено немногим более 200 циклов.

Поскольку при продолжительных экспериментах мог быть достигнут предел растворимости в отношении катионов основного солевого состава, в качестве показателя степени разрушения исходных алюмосиликатов было выбрано содержание кремния в вытяжке 5% NaOH, тради-

ционно применяющееся для этих целей во многих работах. После завершения экспериментов минералы отмывали от водорастворимых солей дистиллированной водой, высушивали при 105°C и растирали до однородного состояния в агатовой ступке. Затем к 2 г высушенных образцов добавляли по 20 мл 5% раствора NaOH, 2.5 часа перемешивали на шейкере и 4 дня вы-

держивали без перемешивания. После отстаивания растворы фильтровали через мембранный фильтр 0.22 мкм, фильтрат разбавляли в 50 раз (для монтмориллонита – в 500 раз), нейтрализовывали добавлением соответствующих аликвот HCl и определяли в нем содержание растворенного кремния колориметрическим методом с молибдатом аммония [5].

Таблица 1. Химический состав использовавшихся образцов алюмосиликатов, мас. %

Компонент	Роговая обманка	Микроклин	Ортоклаз	Альбит	Лабрадор	Биотит	Флогопит	Мусковит	Каолинит	Монтмориллонит
SiO ₂	37.63	68.11	59.48	67.93	51.61	36.37	37.88	58.26	50.16	57.54
TiO ₂	1.87	<0.01	0.04	<0.01	1.23	1.54	0.65	0.69	1.22	0.33
Al ₂ O ₃	13.86	16.55	20.23	18.97	23.32	19.01	13.58	17.39	34.29	14.39
Fe ₂ O ₃	19.57	0.12	0.59	0.22	5.85	21.06	7.31	6.01	0.35	2.53
MnO	0.16	<0.01	0.03	<0.01	0.06	0.45	0.07	0.03	0.01	0.04
MgO	11.93	0.01	0.02	0.01	1.36	8.03	23.88	1.91	0.04	2.89
CaO	10.68	0.26	0.19	0.06	9.59	0.05	0.83	0.73	0.07	0.37
Na ₂ O	2.12	2.86	4.34	11.28	4.26	0.21	0.39	0.18	0.02	2.35
K ₂ O	0.36	10.66	12.09	0.24	0.84	9.34	9.59	7.42	0.35	0.86
P ₂ O ₅	0.02	0.05	0.17	<0.01	0.29	0.01	0.07	0.15	0.09	0.02
п.п.п.	1.34	0.49	3.00	0.34	0.96	3.31	4.29	7.18	13.02	18.02
Сумма	99.54	99.11	100.18	99.05	99.37	99.37	98.53	99.95	99.61	99.34

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным короткой серии экспериментов, циклы замораживания–оттаивания снижают интенсивность перехода в раствор натрия, калия, магния, кальция и кремния (табл. 2). При этом ряды подвижности элементов, соответствующей отношению их концентраций в сухом остатке воды и исходном минерале, в опытах с замораживанием и без него совпадают:

K > Ca > Na > Mg > Si – роговая обманка;
Mg > Ca > Na > K > Si – микроклин;
Ca > Mg > K > Na > Si – альбит;
Mg > Ca > K > Na > Si – лабрадор;
Na > K ≈ Ca > Mg > Si – мусковит.

Периодические фазовые переходы вода–лед в равной степени замедляют выделение в раствор всех изученных элементов (рис. 1), что приводит к тесной корреляционной связи между их концентрациями в опытах с замораживанием–оттаиванием ($C_{(1)}$, мг/л) и при постоянной комнатной температуре ($C_{(2)}$, мг/л):

$$C_{(1)} = 0.48C_{(2)}, \quad r = 0.98.$$

Поскольку длительность нахождения суспензий в замороженном и размороженном состояниях была примерно одинаковой, вышеприведенное соотношение можно интерпретировать как прерывание процесса выщелачивания во время замораживания.

Таблица 2. Выщелачивание натрия, калия, магния, кальция и кремния из алюмосиликатов после 34 циклов замораживания–оттаивания (1) и в контрольных опытах при комнатной температуре (2)

Минерал	Опыт	Концентрация в растворе, мг/л				
		Na	K	Mg	Ca	Si
Роговая обманка	(1)	1.01	0.91	0.60	8.41	0.31
	(2)	2.71	3.63	1.60	20.37	1.44
	(1) – (2)	–1.70	–2.72	–1.00	–11.96	–1.13
Микроклин	(1)	0.52	1.24	0.15	4.89	0.03
	(2)	1.44	3.06	0.86	13.99	0.94
	(1) – (2)	–0.92	–1.82	–0.71	–9.10	–0.91
Альбит	(1)	0.92	0.37	0.28	2.50	0.01
	(2)	1.45	0.57	0.22	4.67	0.85
	(1) – (2)	–0.53	–0.20	0.06	–2.17	–0.84
Лабрадор	(1)	0.82	0.71	4.07	14.67	0.97
	(2)	1.05	1.22	11.20	34.98	2.78
	(1) – (2)	–0.23	–0.51	–7.13	–20.31	–1.81
Мусковит	(1)	4.19	26.30	0.23	2.13	2.09
	(2)	9.27	48.37	0.73	4.33	8.26
	(1) – (2)	–5.08	–22.07	–0.50	–2.20	–6.17

Таблица 3. Концентрация кремния в вытяжках 5% NaOH из алюмосиликатов после >200 циклов замораживания–оттаивания (1) и в контрольных опытах при комнатной температуре (2)

Минерал	Концентрация кремния, мг/л		Разность (1) – (2)	
	(1)	(2)	мг/л	%
Роговая обманка	12.0	13.6	–1.6	–11.8
Микроклин	13.4	13.7	–0.3	–2.2
Ортоклаз	32.3	32.7	–0.4	–1.2
Альбит	16.7	17.6	–0.9	–5.1
Лабрадор	21.7	27.1	–5.4	–19.9
Бiotит	76.6	79.7	–3.1	–3.9
Флогопит	12.4	13.5	–1.1	–8.1
Мусковит	118.3	121.4	–3.1	–2.6
Каолинит	22.2	23.0	–0.8	–3.5
Монтмориллонит	5846	6042	–196	–3.2

Рис. 1. Зависимость между выделением в раствор основных петрогенных элементов в опытах с замораживанием–оттаиванием ($C_{(1)}$, мг/л) и при постоянной комнатной температуре ($C_{(2)}$, мг/л)

1 – Na, 2 – K, 3 – Mg, 4 – Ca, 5 – Si

Результаты второй серии экспериментов показывают, что щелочные вытяжки из минералов, подвергавшихся в течение трех лет замораживанию и оттаиванию, содержат меньше кремния, чем при постоянном нахождении образцов в комнатных условиях (табл. 3). Однако, несмотря на большой диапазон концентраций кремния в вытяжках из разных минералов, относительные различия его содержания в опытах с фазовыми переходами вода–лед и контрольных опытах для всех минералов невелики и находятся в диапазоне 1–20%. Это в совокупности с описанными выше данными краткосрочных экспериментов позволяет сделать вывод, что замораживание водных суспензий не способствует разрушению алюмосиликатов, а, напротив, ингибирует процесс выщелачивания за счет сокращения времени нахождения воды в жидком состоянии. Наиболее сильно это проявляется на начальных стадиях выщелачивания при максимальной доле неизменной твердой

фазы, тогда как с течением времени эффект ингибирования уменьшается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эксперименты по изучению влияния фазовых переходов вода–лед на устойчивость алюмосиликатов показали, что замораживание приводит к снижению интенсивности выщелачивания натрия, калия, магния, кальция и кремния, особенно на начальных стадиях процесса, когда еще не произошло существенных изменений химического состава исходных минералов. Следует отметить, что наши эксперименты проводились при значительном избытке воды в суспензиях. При ее недостатке влияние замораживания на процесс выщелачивания может быть иным.

Изучение устойчивости основных породообразующих минералов в условиях периодических фазовых переходов вода–лед выполнено при поддержке РФФИ (грант 18–05–60219).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Комарова Н.В., Каменцев Я.С. Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза «КАПЕЛЬ». – СПб.: Изд-во «Веда», 2006. – 212 с.
2. Конищев В.Н. Лёссовые породы: новые возможности изучения их генезиса // Инженерная геология. – 2015. – № 5. – С. 22–36.
3. Конищев В.Н., Лебедева-Вербя М.П., Рогов В.В., Сталина Е.Е. Криогенез современных и позднплейстоценовых отложений Алтая и перигляциальных областей Европы. – М.: ГЕОС, 2005. – 133 с.
4. Конищев В.Н., Рогов В.В. Влияние криогенеза на сток растворенного вещества реками в криолитозоне // Криосфера Земли. – 2006. – Т. 10. – № 4. – С. 3–8.
5. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. – М.: Химия, 1971. – 375 с.
6. Рогов В.В. Роль газовой-жидких включений в механизме криогенного разрушения кварца // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5. География. – 1987. – № 3. – С. 81–85.