

ТИТАНОВЫЙ БАРЬЕР В ГЕОХИМИИ ФОСФОРА

© 2022 г. Я. Э. Юдович^а *, М. П. Кетрис^а, О. Б. Котова^а, А. В. Понарядов^а, Н. В. Рыбина^а^аИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 54, Сыктывкар, 167982 Россия

*e-mail: euzya@yandex.ru

Поступила в редакцию 08.02.2021 г.

После доработки 08.02.2021 г.

Принята к публикации 09.12.2021 г.

Установленная на большом статистическом материале линейная корреляция между содержаниями в горных породах TiO_2 и P_2O_5 доказывает, что титан является (наряду с кальцием и оксидами железа) геохимическим барьером для фосфора. В гипергенных процессах наиболее вероятным механизмом представляется сорбция фосфатов на двуокиси или гидроокиси титана, в частности, на лейкоксене, для чего получено и экспериментальное подтверждение.

Ключевые слова: геохимия фосфора, геохимия титана, геохимические барьеры

DOI: 10.31857/S0016752522060115

Понятие о геохимических барьерах предложено в 1961 г. А.И. Перельманом. Так названы такие участки зоны гипергенеза, в которых на коротком расстоянии происходит резкая смена условий миграции химических элементов, что приводит к их концентрации (Перельман, 1989). Двумя известными геохимическими барьерами для фосфора являются кальциевый и окисно-железный (Юдович и др., 2020; Юдович и др., 2018б). На кальциевом барьере фосфат фиксируется в виде апатита (обычно в эндогенных процессах) или франколита, часто называемого карбонат-апатитом, в процессах экзогенных, в том числе в гипергенных рудах фосфора – фосфоритах. На окисно-железном барьере фосфат вначале сорбируется, а затем фиксируется в виде фосфор-содержащих железных руд типа керченских, а также в тесной генетической ассоциации с глауконитом (Юдович и др., 2018б).

Однако в громадной литературе по фосфоритам нет упоминаний еще об одном геохимическом барьере для фосфора – о барьере титановом. Между тем, в недавно опубликованной книге “Геохимия титана” (Юдович и др., 2018а) на большом аналитическом материале было надежно доказано существование линейной корреляции между P_2O_5 и TiO_2 в большинстве типов горных пород. В только что завершённой нами книге “Геохимия фосфора” эта корреляция была подтверждена на еще более значительном аналитическом материале (около 190 тыс. полных силикатных анализов); было получено несколько десятков уравнений регрессии фосфата на титан, с коэффициентами линейной корреляции не хуже, чем с 0.01% уровнем значимости.

На рис. 1–3 приведены типовые примеры таких уравнений для пород магматических, метаморфических и осадочных. Возле линий регрессии пунктиром очерчена зона квадратичной ошибки уравнения. Поскольку большинство обработанных нами аналитических совокупностей не соответствуют нормальному (Гауссовскому) распределению, для определения примерно “двухсигмового” интервала вокруг медианы нами использована формула Дж. Чамберса и др. (Chambers et al., 1983):

$$Me \pm 1.57(Q_3 - Q_1)/\sqrt{N},$$

где Me – медиана, Q_3 и Q_1 – третий и первый квартили, N – численность выборки (в нашем случае – число выборочных средних).

В приведенных примерах можно видеть корреляцию P_2O_5 с TiO_2 в самых разнообразных геологических объектах: в различных базитах по всему миру (Кудинов, 1971), в плиоцен-четвертичных кислых вулканитах Кавказа (Попов и др., 1987); в архейских биотитовых гнейсах олекминской серии на Алданском щите (Петров, 1976); в верхнеюрско-нижнемеловых алевролитах Предверхоюрского прогиба (Ивенсен, 1991). Иногда (рис. 3а) корреляция лучше проявлена не для TiO_2 , а для титанового модуля ($TM = TiO_2/Al_2O_3$), подробно исследованного в книге (Юдович, Кетрис, 2000), а также для одного из трех других предложенных нами фосфорных модулей: фосфор-кальциевого (P_2O_5/CaO), фосфор-железного ФЖМ (P_2O_5/Fe_2O_3) и фосфор-общезелезного ФОЖМ ($P_2O_5/Fe_2O_3 + FeO$).

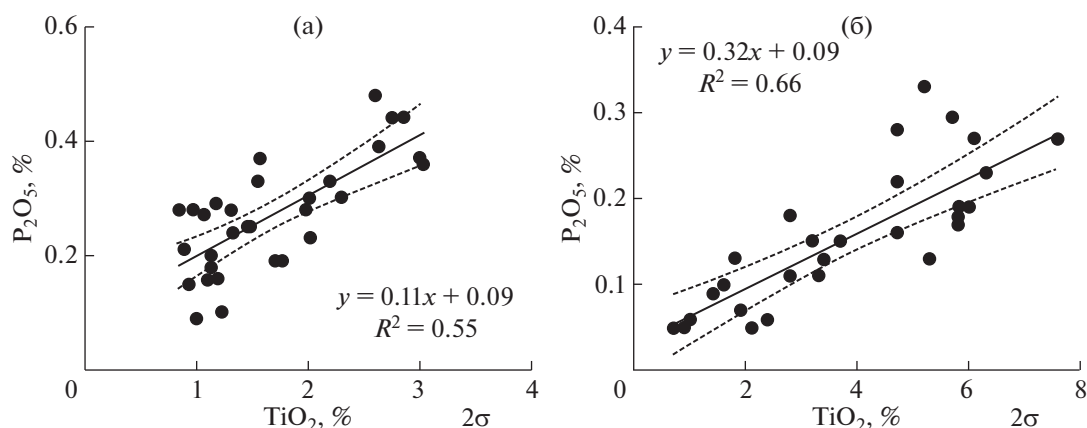


Рис. 1. Примеры корреляции фосфора с титаном в магматических горных породах. а – различные базиты мира. Построено по данным Б. П. Кудинова, 1971 г. (Кудинов, 1971); б – плиоцен-четвертичные кислые вулканы Кавказа. Средние составы. Построено по данным В. С. Попова и др., 1987 г. (Попов и др., 1987, с. 152–161).

Очевидно, что сопряженность концентраций Ti и P создается за счет образования каких-то устойчивых соединений. Из химии титана известно, что одним из таких соединений может быть монофосфид титана TiP, который формируется двумя способами: действием паров фосфора на элементарный титан при 450°C или длительным действием фосфина PH_3 на порошкообразный титан при 850°C. В природе более вероятно не прямое взаимодействие элементарного титана и фосфора, а реакция хлорида титана с фосфином PH_3 с образованием комплекса. Как отмечено в (Корбридж, 1982), впервые фосфиновый комплекс $\text{H}_3\text{P} \cdot \text{TiCl}_4$ был получен Розе в 1832 г. Приведя 16 типичных примеров немногочисленных соединений титана с фосфином PH_3 , Д. Корбридж среди них

указывает и два титансодержащих: $\text{TiCl}_4 \cdot \text{H}_3\text{P}$ и $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{H}_3\text{P}$.

Известно также, что в кислой (в частности, солянокислой) среде при повышенной температуре можно синтезировать водный гидрофосфат титана вида $\text{Ti}[\text{HPO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который применяется в качестве пигмента, адсорбента, наполнителя пластмасс и катализатора. Известны также безводная соль пирофосфорной кислоты TiP_2O_7 и метафосфат трехвалентного титана $\text{Ti}[\text{PO}_3]_3$, образующийся, очевидно, в сильно восстановительной среде. Образование подобных высокотемпературных соединений, вероятно, могло бы объяснить корреляции фосфора с титаном, фиксируемые в эндогенных горных породах (магматических и метаморфических).

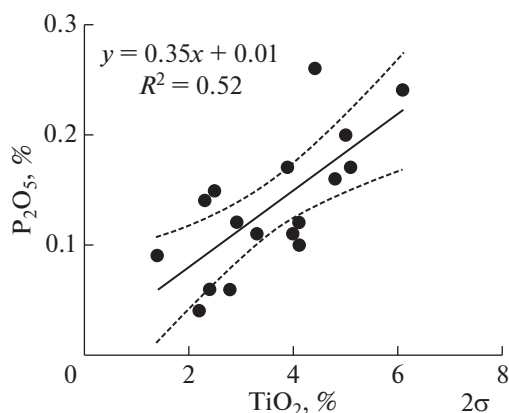


Рис. 2. Пример корреляции фосфора с титаном в метаморфических горных породах: архейские биотитовые гнейсы олекминской серии на Алданском щите. Построено по данным А.Ф. Петрова, 1976 г. (Петров, 1976).

Однако такое объяснение не годится для истолкования наблюдаемой корреляции P_2O_5 с TiO_2 при низких температурах в условиях гипергенеза – в осадочных породах, почвах или осадках. Такая корреляция может быть результатом поглощения фосфат-ионов на минералах титана, таких как ильменит или полиморфы диоксида титана – рутил, брукит, анатаз. Действительно, брянские химики (Авдащенко, Кузнецов, 2011) экспериментально доказали сорбцию фосфата на кристаллическом диоксиде титана – анатазе. Они установили, что в реакции $3\text{TiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{HPO}_4^{2-} + 3\text{e}^- \rightarrow (\text{TiO})_3\text{PO}_4 + 5\text{OH}^-$ при pH 7 сорбировалось около 40% фосфат-ионов, при pH 8 уже около 90%, а максимум сорбции иона метафосфата HPO_4^{2-} приходился на значение pH примерно 8.5.

Поскольку весьма распространенной формой существования титана в гипергенезе является лейкоксен, мы предположили, что именно это вещество является основным геохимическим ба-

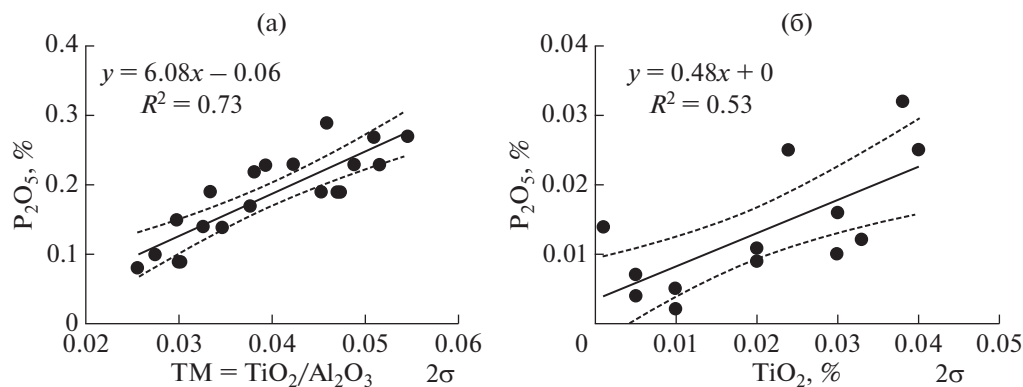


Рис. 3. Примеры корреляции фосфора с титаном в осадочных горных породах.

а – верхнеюрско–нижнемеловые алевролиты Предверхоанского прогиба; Построено по данным Г.В. Ивенсен, 1991 г. (Ивенсен, 1991); б – нижнесилурийские карбонаты о-ва Вайгач. Построено по данным М.Б. Птицына и др., 1983 г. (Юдович и др., 2016).

рьером для фосфора, сорбируя фосфат-ионы, например, по схеме: $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (лейкоксен) + $[\text{PO}_4]^{3-} \Rightarrow \text{Ti}[\text{HPO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Лейкоксен, как правило, содержит примеси оксида или гидроксида железа, поэтому при сорбции на лейкоксене могут действовать оба барьера – и титановый, и железо-окисный. Известно, что для очистки сточных вод от тяжелых металлов рекомендовано применение синтезированного сорбента – аморфного водного гидроксофосфата титана вида $\text{Ti}(\text{OH})_{2-x}[\text{HPO}_4]_{2-x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Маслова и др., 2016). Не исключено, что подобное соединение может получаться и в природной обстановке – в предполагаемом процессе сорбции фосфата на лейкоксене.

С целью прояснения предполагаемого механизма сорбции, нами экспериментально изучена зависимость сорбции фосфат-иона на тиманском лейкоксене от pH раствора (Котова, Понарядов, 2020). Исходная титановая руда Пижемского месторождения (Средний Тиман) после отмучивания и гравитационного обогащения в бромформе была разделена по магнитной восприимчивости. Выделенная немагнитная фракция –0.25 + 0.1 мм состояла из лейкоксена (70%) и лейкоксенизированной ильменита (30%), а в единичных знаках содержала циркон, рутил и турмалин. Раствор фосфата натрия исходной концентрации 0.01 моль/л готовился в дистиллированной воде из химически чистого Na_3PO_4 . Оказалось, что при слабокислом pH 6.07, концентрация в сорбенте составила примерно 0.02% P_2O_5 , при около нейтральном pH 7.10 – впятеро больше, около 0.10% P_2O_5 . Максимум сорбции наблюдался в щелочной среде при pH 8.94; при таких условиях из раствора было поглощено около 7.6% всего фосфора, концентрация которого в сорбенте достигла примерно 0.13% P_2O_5 . Хотя условия экспериментов далеки от природных (концентрация фосфора в морской

воде не превышает 0.1 мг/л), эти эксперименты подтверждают идею о полной реальности титанового барьера в геохимии фосфора – не только в высокотемпературных процессах, но и в условиях гипергенеза.

КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

Как известно, главными геохимическими барьерами в геохимии фосфора являются кальциевый, закисно- и окисно-железный, так как фосфаты Ca, Fe(II) и Fe(III) плохо растворимы. Самым мощным геохимическим барьером для фосфора в условиях гипергенеза является барьер органический: живое вещество (ЖВ). Например, планктон содержит в среднем 0.15% P_2O_5 рыбы – около 4%, а кости животных – около 27%.

От внимания исследователей ускользнул еще один геохимический барьер для фосфора – титановый. Однако реальность этого барьера доказывается выявленной на огромной аналитической базе корреляцией фосфора с титаном. Эта корреляция была известна химикам еще в 19 веке и объяснялась взаимодействием фосфата с диоксидом титана. Огромный статистический материал, полученный уже в наши дни в геохимии титана и фосфора, добавляет к числу возможных объяснений этой корреляции сорбцию фосфата на полиморфах диоксида титана, а в условиях гипергенеза – на таком сорбенте, как лейкоксен.

И хотя эти химические механизмы не всегда достаточно убедительны, сама эмпирическая корреляция P_2O_5 и TiO_2 надежно доказана на сотнях аналитических выборок как магматических и метаморфических, так и осадочных пород, и поэтому не подлежит сомнению.

Исследования выполнены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 20-55-53019.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Авдащенко В.Н., Кузнецов С.В. (2011) Исследование адсорбции фосфат-ионов на диоксиде титана. *Вестник Брянского государственного университета*. (4), 58-60.
- Ивенсен Г.В. (1991) Глинистые минералы верхнепалеозойских и мезозойских отложений Предверхоанского прогиба. Якутск: ЯНЦ СО АН СССР, 120 с.
- Корбридж Д. (1982) *Фосфор: Основы химии, биохимии и технологии*. М.: Мир, 680 с.
- Котова О. Б., Понарядов А. В. (2020) Сорбция фосфата на лейкоксене. *Вестник геонаук*. (1), 48-62.
- Кудинов Б.П. (1971) Петрохимический метод пересчета химических анализов изверженных горных пород. *Материалы по геологии Сибирской платформы и смежных областей*. Тр. ВостСибНИИГГиМС, (5). Иркутск: Восточно-Сибирское книжное издательство, 249-274.
- Маслова М.В., Герасимова Л.Г., Николаев А.И. (2016) Сорбционное поведение аморфного фосфата титана по отношению к катионам переходных металлов. *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. (4), 356-361.
- Перельман А.И. (1989) *Геохимия*. Учеб. для геол. спец. вузов: 2-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. шк., 528 с.
- Петров А.Ф. (1976) *Докембрийские орогенные комплексы запада Алданского щита*. Новосибирск: Наука, 120 с.
- Попов В.С., Семина В.А., Николаенко Ю.С. (1987) *Геохимия новейших вулканитов Кавказа и их происхождение. Геохимия континентального вулканизма*. М.: Наука, 143-231.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (2000) *Основы литохимии*. СПб: Наука, 479 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Рыбина Н.В. (2018а) Геохимия титана. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 436 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Рыбина Н.В. (2020) Геохимия фосфора. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 512 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Рыбина Н.В. (2018б) Фосфориты и глауконит: причина парагенезиса. *Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН*. (11), 43-47.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Терешко В.В., Рыбина Н.В. (2016) Очерки литохимии Тимано-Уральского региона. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 236 с.
- Chambers J.M., Cleveland W.S., Kleiner B. et al. (1983) Comparing Data Distributions. *Graphical Methods for Data Analysis*, 62. Belmont, California: Wadsworth International Group. ISBN 0-87150-413-8 International ISBN 0-534-98052-X.