

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Савенко Алла Витальевна

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ПРИРОДНЫХ СОРБЦИОННО-ОСАДИТЕЛЬНЫХ
ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРОВ**

1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические
методы поисков полезных ископаемых

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора геолого-минералогических наук

Москва – 2023

Работа выполнена в лаборатории экспериментальной геохимии
Геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Официальные оппоненты – ***Гордеев Вячеслав Владимирович,***
доктор геолого-минералогических наук,
главный научный сотрудник
лаборатории физико-геологических
исследований Института океанологии
им. П.П. Ширшова РАН

Рыженко Борис Николаевич,
доктор химических наук, главный
научный сотрудник лаборатории
моделирования гидрогеохимических
и гидротермальных процессов
Института геохимии и аналитической
химии им. В.И. Вернадского РАН

Леонова Галина Александровна,
доктор геолого-минералогических наук,
ведущий научный сотрудник лаборато-
рии геохимии радиоактивных элементов
и экогеохимии Института геологии и
минералогии им. В.С. Соболева СО РАН

Защита диссертации состоится «10» февраля 2023 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета МГУ.016.5 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, ГЗ МГУ, Геологический факультет, 4 этаж, ауд. 415.

E-mail: msu.04.02@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/503169081>.

Автореферат разослан «8» ноября 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор

Е.Л. Белоконева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Геохимические барьеры – области резкого изменения скорости миграции химических элементов – представляют собой ключевые звенья геохимической структуры внешних геосфер Земли (атмосферы, гидросферы и литосферы). С геохимическими барьерами связано, в частности, образование месторождений полезных ископаемых и формирование эколого-геохимического состояния окружающей среды¹, поэтому их изучение имеет не только научное, но и большое практическое значение. В земной коре исключительно важная роль принадлежит широко распространенным сорбционно-осадительным геохимическим барьерам, на которых мобилизация и иммобилизация химических элементов осуществляется в результате сопряженного действия процессов осаждения–растворения твердых фаз, сорбции–десорбции и соосаждения–автолиза.

В природе геохимическая миграция происходит в условиях одновременного действия многих факторов. В силу этого очень сложно установить физико-химические механизмы функционирования различных геохимических барьеров, опираясь только на данные натуральных наблюдений. Поэтому одним из приоритетов в изучении геохимических барьеров является разработка экспериментальных моделей, направленных на выявление внутренних физико-химических механизмов процессов мобилизации–иммобилизации химических элементов. Верификация экспериментальных моделей по данным натуральных наблюдений позволяет отделить ведущие процессы от второстепенных и существенно упростить теоретическое описание процессов миграции. С этим связана актуальность настоящего исследования, направленного на создание экспериментальных моделей природных сорбционно-осадительных геохимических барьеров.

Цель исследования состояла в разработке и верификации экспериментальных моделей природных сорбционно-осадительных геохимических барьеров.

Достижение указанной цели предусматривало решение следующих **задач**:

- Анализ методологии экспериментального моделирования природных низкотемпературных процессов со специальным рассмотрением имеющихся возможностей и ограничений;
- Разработка экспериментальной модели сорбционно-осадительного геохимического барьера в зонах смешения подводных гидротермальных источников с морской водой;

¹ Перельман А.И. Геохимия. М.: Высшая школа, 1989. 527 с.

- Разработка экспериментальной модели мобилизационно-осадительного карбонатно-фосфатного диагенетического барьера в океане;
- Разработка экспериментальной модели сорбционно-осадительного геохимического барьера в зонах смешения речных и морских вод;
- Разработка экспериментальной модели сорбционно-осадительного геохимического барьера в зонах смешения вод кислых вулканических источников с морской водой.

Подходы и методы исследования. В работе применялся комплексный подход, сочетающий предварительный анализ условий протекания изучаемых процессов в природе, проведение аналогового экспериментального моделирования, интерпретацию результатов моделирования с целью выявления физико-химических механизмов процессов и верификацию экспериментальных моделей по данным натурных наблюдений. При химико-аналитических определениях использовались современные методы анализа, адаптированные к условиям экспериментов: масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (Agilent 7500ce), капиллярный электрофорез (Капель 103Р), атомная абсорбция (Hitachi Z-8000), спектрофотометрия (КФК-3), ионометрия (Эксперт-001), объемное титрование.

Научная новизна работы. Установлено, что химический состав автохтонного взвешенного вещества подводных гидротермальных плюмов соответствует содержанию макро- и микроэлементов, соосажденных в аналогичных условиях с оксигидроксидами железа (III), образующимися при окислении растворенного железа (II). Показано, что происходящая в условиях высокой карбонатной щелочности поровых растворов карбонатизация апатитовых фаз вызывает мобилизацию фосфора, сопровождающуюся его перераспределением в донных осадках и накоплением переотложенных фосфоритов вблизи границы вода–дно. По данным экспериментального моделирования выделен новый “квази-консервативный” тип распределения растворенных химических элементов в зоне смешения речных и морских вод, при котором сорбционно-десорбционные процессы протекают, но не отражаются на характере зависимости концентрация–хлорность, соответствующей инертному поведению растворенных компонентов. Количественно охарактеризована фазовая сорбционно-осадительная дифференциация биогенных элементов и микроэлементов в процессе взаимодействия вод кислых вулканических источников с морской водой, приводящем к осаждению гидроксидов железа (III) и алюминия.

Теоретическая и практическая значимость исследования состоит в разработке и реализации методологии экспериментального моделирования низкотемпературных геохимических процессов применительно к природным сорбционно-осадительным барьерам, играющим важную роль в экзогенном рудообразовании и формировании эколого-геохимического состояния окружающей среды.

Полученные результаты использованы в курсах “Морская геохимия” и “Геохимия океана” для Геологического и Географического факультетов МГУ.

Защищаемые положения

1. Экспериментальное моделирование является эффективным методом изучения природных многофакторных экзогенных геохимических процессов. Возможность экспериментального моделирования природных квазистационарных процессов обеспечивается тем, что а) законы, описывающие химические процессы, действуют одинаково в материальных моделях и их оригиналах и б) состояние термодинамического равновесия характеризуется одними и теми же значениями параметров в материальных моделях и их прототипах.

2. Химический состав автохтонной взвеси подводных гидротермальных плюмов и металлоносных осадков океана определяется процессом соосаждения растворенных химических элементов с оксигидроксидами железа (III), образующимися при окислении растворенного железа (II).

3. Диагенез осадков высокопродуктивных районов океана приводит к росту с глубиной карбонатной щелочности поровых растворов и увеличению доли карбонат-ионов в составе апатитовых фаз. Это вызывает мобилизацию растворенного фосфора в нижних слоях донных отложений, возникновение его восходящих потоков и переотложение–накопление фосфоритов вблизи границы вода–осадок.

4. На геохимическом барьере река–море происходит смещение сорбционно-десорбционных равновесий между терригенным материалом твердого речного стока и водной средой, в результате чего снижается сток растворенных Na, K, Mg, B, F, Cs, Pb, U и увеличивается сток растворенных Ca, NH₄, Mn, Co, Ni, Cd, Ba, Tl, Hg.

5. В зонах смешения вод кислых вулканических источников с морской водой возникает кислотно-основной сорбционно-осадительный геохимический барьер, связанный с дифференцированным осаждением гидроксидов железа (III) и алюминия, которое сопровождается фазовым фракционированием растворенных химических элементов, обусловленным их соосаждением с указанными

гидроксидами (Ga, P, V, As, Sb – преимущественно с Fe(OH)₃; Y, р.з.э., Si, U, Zn, Pb, Cu, Ni, Co, Cd, Mn, Tl – преимущественно с Al(OH)₃).

Достоверность результатов исследования подтверждается верификацией экспериментальных моделей природных сорбционно-осадительных геохимических барьеров по данным натурных наблюдений.

Личный вклад автора. В опубликованных в соавторстве работах, где соискатель выступает ведущим автором, ему принадлежит основной вклад. Все эксперименты, включая обработку и анализ полученных данных, были проведены соискателем лично. Исключение составляют две работы [Голубев и др., 1998, 1999], в которых эксперименты и анализ результатов были выполнены совместно с С.В. Голубевым и Е.А. Ерофеевой. Также соискателем лично были проведены все химико-аналитические измерения, за исключением определений методом ICP-MS, которые были сделаны в Лаборатории георесурсов и окружающей среды Национального центра научных исследований г. Тулуза (Франция).

Апробация работы. Результаты исследования были представлены на VI–XXVIII ежегодных Международных геохимических конференциях им. В.М. Гольдшмидта (1996, 1997, 1998, 1999, 2000, 2001, 2003, 2007, 2018 гг.), XI–XXI Международных научных конференциях (Школах) по морской геологии “Геология морей и океанов” (Москва, 1994, 1997, 2007, 2013, 2015 гг.), Международном симпозиуме “Геохимические барьеры в зоне гипергенеза” (Москва, 1999 г.), IV Международной научно-практической конференции “Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде” (Семипалатинск, Казахстан, 2006 г.), VIII Международной научно-практической конференции “Экологические проблемы. Взгляд в будущее” (Ростов-на-Дону, 2017 г.).

Работы автора по данной тематике удостоены премии МАИК “Наука” за лучшую публикацию 1998 г., медали Российской академии наук для студентов высших учебных заведений 1999 г., диплома III степени по итогам конкурса научных работ молодых ученых МГУ за 1999 г. и диплома I степени по итогам конкурса научных работ молодых ученых МГУ за 2005 г.

Публикации. По теме диссертации опубликованы 4 монографии и 36 статей в рецензируемых научных изданиях, из которых 29 индексируются в ведущих международных базах данных (WoS, Scopus, RSCI) и рекомендованы для публикации результатов диссертации к защите в диссертационном совете МГУ имени М.В. Ломоносова по специальности 1.6.4.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитированной литературы из 344 наименований, в том числе 144 на английском языке. Объем работы составляет 298 страниц, включая 75 таблиц и 91 рисунок.

Благодарности. Автор благодарит сотрудников Геологического факультета МГУ: зав. лабораторией экспериментальной геохимии Ю.В. Алехина и профессоров кафедры геохимии М.В. Борисова, А.Ю. Бычкова, Д.В. Гричука и А.А. Ярошевского за поддержку настоящего исследования и конструктивную критику. Также автор признателен профессорам кафедры гидрологии суши Географического факультета МГУ В.С. Савенко и В.Н. Михайлову и коллегам из Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН профессору И.И. Волкову и главным научным сотрудникам В.В. Гордееву и Г.Н. Батурину за советы по выбору актуальных геохимических задач для экспериментального моделирования. Особую благодарность автор выражает директору Лаборатории георесурсов и окружающей среды Национального центра научных исследований г. Тулуза (Франция) О.С. Покровскому, оказавшему неоценимую помощь в выполнении прецизионных определений микроэлементов методом ICP-MS.

Данное исследование с 1995 по 2022 гг. поддерживалось Российским фондом фундаментальных исследований, включая 8 проектов под руководством автора (03-05-64600, 05-05-66810, 09-05-00692, 12-05-00622, 12-05-93105, 16-05-00369, 16-35-50051 и 20-05-00802), ГНТП “Глобальные изменения окружающей среды и климата”, ФЦП “Мировой океан”, грантами “Ведущая научная школа” 2003–2008 гг., стипендиями Фонда им. В.И. Вернадского 2000–2001 гг. и Московского государственного университета для молодых преподавателей и научных сотрудников 2004–2005, 2007–2008 и 2010 гг.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность проблемы, сформулированы цель и задачи исследования, описаны используемые подходы и методы, отражена научная новизна, значимость и достоверность полученных результатов, приведены защищаемые положения и сведения об апробации работы.

Глава 1. Геохимические барьеры и их экспериментальное моделирование

В главе изложены основные положения физико-химической теории сорбционно-осадительных геохимических барьеров и рассмотрены методические вопросы их экспериментального моделирования.

Участки земной коры, где на коротком расстоянии происходит резкое снижение интенсивности миграции химических элементов и, как следствие, их концентрирование, были названы А.И. Перельманом геохимическими барьерами. Однако концентрирование одних химических элементов, как правило, сопровождается мобилизацией и выносом других элементов, что позволяет называть геохимическими барьерами места, где происходит резкое изменение интенсивности миграции химических элементов.

Главным депозитарием химических элементов служат твердые фазы, тогда как их миграция осуществляется преимущественно в водной среде. Поэтому наибольшее значение в формировании и функционировании природных геохимических барьеров имеют процессы взаимодействия твердых фаз с водными растворами. Во взаимодействии твердая фаза – раствор можно выделить несколько процессов, сопровождающихся мобилизацией–иммобилизацией химических элементов: осаждение–растворение твердых фаз, включая как частный случай замещение одной фазы другой, сорбцию–десорбцию и соосаждение–автолиз. Все указанные процессы составляют основные физико-химические механизмы сорбционно-осадительных геохимических барьеров.

В природе миграция химических элементов происходит при одновременном действии многих факторов, влияние которых в отдельности только по данным натурных наблюдений оценить крайне сложно. Вследствие этого важную роль приобретает экспериментальное моделирование, проводимое при контролируемых условиях и позволяющее изучать действие отдельных факторов при постоянстве остальных.

Экспериментальное моделирование как метод изучения геохимических процессов. Моделирование представляет собой метод познания, при котором объекты и явления природы изучаются путем построения и исследования их моделей – мысленных или условных образов изучаемых объектов, процессов или явлений (“оригиналов” или “прототипов” моделей). В научных исследованиях термин модель обычно применяют в двух вариантах: 1) материального объекта, замещающего оригинал в отношении общих или частных сторон его строения или (и) функционирования, и 2) мысленной понятийно-конструктивной схемы изучаемого объекта (явления). В первом случае говорят о материальных моделях, во втором – о мысленных (теоретических) моделях.

В соответствии с двумя видами моделей различают два направления моделирования: экспериментальное и теоретическое. Экспериментальное модели-

рование проводится на материальных моделях, к которым относятся природные объекты (натурные эксперименты) и лабораторные модели (лабораторные эксперименты). Теоретическое моделирование выполняется с помощью мысленных экспериментов на математических, физико-химических и других, в том числе компьютерных, моделях.

Методологическая схема экспериментального моделирования, определяемого как построение и экспериментальное исследование материальных моделей изучаемых объектов (явлений), сходна с аналогичной схемой теоретического моделирования, изложенной В.А. Жариковым² и Д.В. Гричуком³, и включает в себя четыре последовательных этапа, образующих цикл (рис. 1).

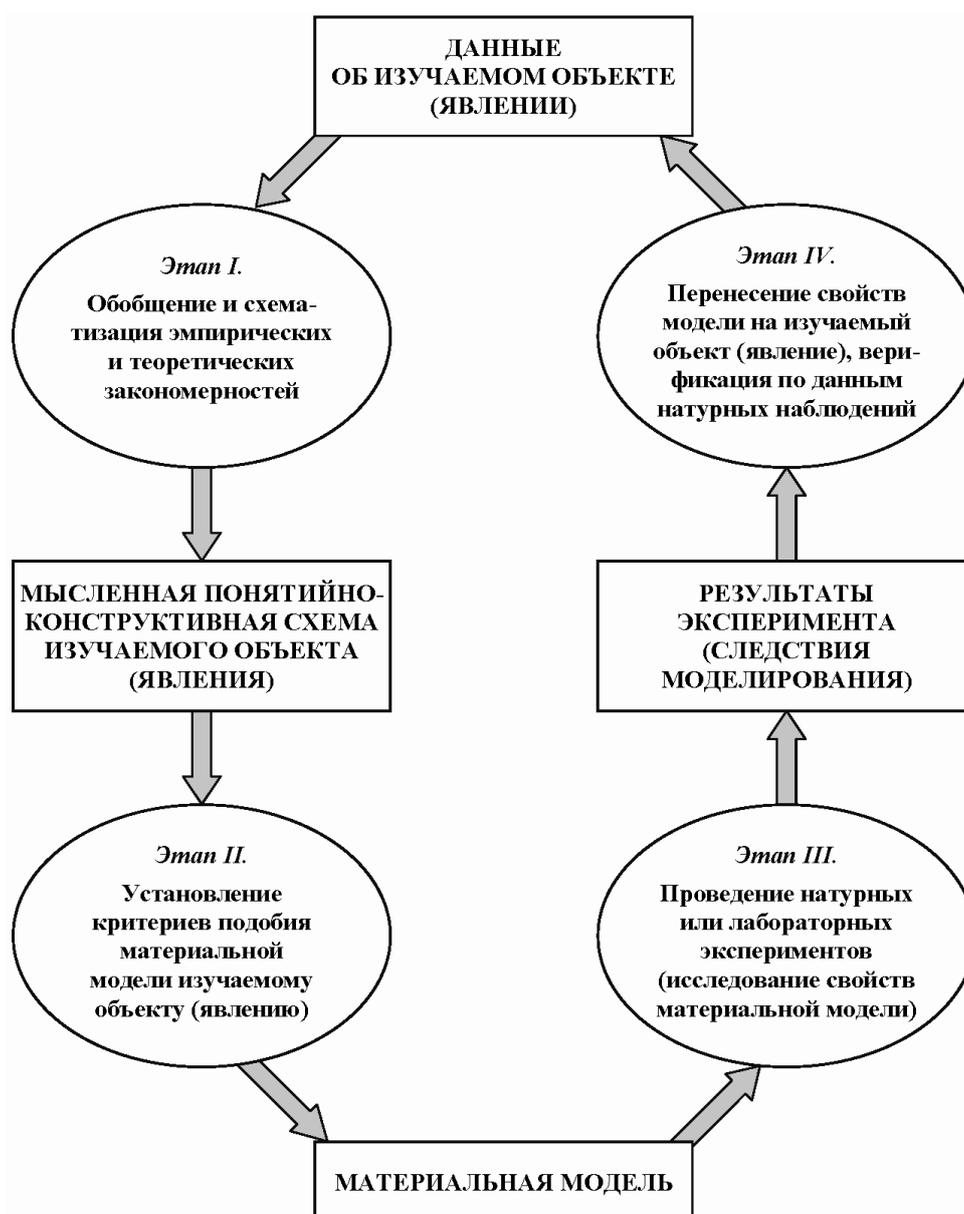


Рис. 1. Методологическая схема экспериментального моделирования

² Жариков В.А. Основы физико-химической петрологии. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1976. 420 с.

³ Гричук Д.В. Термодинамические модели субмаринных гидротермальных систем. М.: Научный мир, 2000. 304 с.

На *первом этапе* проводятся обобщение и схематизация эмпирических и теоретических закономерностей, характеризующих изучаемый объект (явление) при определенных внешних условиях и, исходя из этого, строится мысленная понятийно-конструктивная схема данного объекта (явления), в которой гипотетически выявляются главные действующие факторы и их взаимосвязи со свойствами (состояниями) изучаемого объекта (явления).

Задача *второго этапа* заключается в установлении критериев подобия оригиналу требующейся для проведения экспериментов материальной модели и построении соответствующей модели на основе созданной мысленной понятийно-конструктивной схемы изучаемого объекта (явления).

Третий этап представляет собой собственно процесс моделирования, в котором в ходе натуральных или лабораторных экспериментов при контролируемых внешних условиях исследуются свойства (состояния) материальной модели.

На *четвертом этапе* результаты эксперимента, т.е. следствия моделирования, с помощью критериев подобия количественно переносятся на оригинал, после чего проводится сопоставление свойств (состояний) модели с данными натуральных наблюдений (верификация) и в случае их согласованности выполняется анализ неизвестных свойств (состояний) изучаемого объекта или явления.

Наиболее сложный методический вопрос экспериментального моделирования низкотемпературных геохимических процессов – подобие используемых материальных моделей изучаемым объектам или явлениям (подобие – условие, при котором возможен количественный перенос результатов опыта с модели на оригинал⁴). Критериями подобия служат отношения величин факторов, которые влияют на течение процесса. Они устанавливаются и применяются в довольно простых случаях при небольшом количестве действующих факторов (число Рейнольдса устанавливает соответствие сил инерции и вязкости, Фруда – сил инерции и тяжести и т.п.). Когда факторов влияния много, как при миграции химических элементов в природных условиях, требуется соблюдение большого числа разных критериев подобия, чего достичь практически невозможно. Несмотря на это, для моделирования равновесных состояний и квазиравновесных процессов можно сформулировать два правила, определяющих возможность полного или частичного перенесения результатов исследования физических моделей геохимических процессов на их природные оригиналы:

⁴ *Закгейм А.Ю.* Введение в моделирование химико-технологических процессов. М.: Химия, 1973. 224 с.

1. Законы, описывающие химические процессы, действуют одинаково (применимы в одинаковой степени) в физических (материальных) моделях и их оригиналах;

2. Состояние термодинамического равновесия характеризуется одними и теми же величинами параметров в физических (материальных) моделях и их прототипах.

Первое правило констатирует применимость к любым материальным объектам фундаментальных законов физики и химии в пределах области их действия. Это означает, что на материальных моделях можно экспериментально получать количественные характеристики элементарных⁵ процессов, из которых при определенной форме пространственно-временного сопряжения складывается механизм функционирования объекта-оригинала. Второе правило утверждает идентичность равновесных состояний любых двух физических объектов, имеющих одинаковый химический состав и внутреннее строение. Оно позволяет изучать на материальных моделях равновесные состояния, реализуемые в отдельных частях оригинала или для отдельной группы компонентов, входящих в его состав.

В области протекания низкотемпературных геохимических процессов широко распространены неравновесные состояния, способные сохраняться в течение продолжительного времени, намного превышающего допустимую длительность экспериментов. Это обстоятельство нашло отражение в принципе частичного равновесия, согласно которому объекты геохимического изучения могут быть представлены в виде двух пространственно совмещенных подсистем: равновесной и неравновесной по отношению к имеющимся в данный момент времени условиям. Первую подсистему образуют компоненты, находящиеся между собой в равновесных соотношениях, вторую – компоненты, состояние которых унаследовано от предыстории объекта. Состояния равновесной подсистемы природного объекта-оригинала и его материальной модели, достигшей равновесия, подобны.

Когда моделируемый процесс включает лимитирующую стадию, которая контролируется одним фактором, а действием других факторов можно пренебречь, установление критериев подобия материальной модели изучаемому процессу значительно упрощается. В частности, если массоперенос на границе раздела твердой и жидкой фаз определяется скоростью молекулярной диффузии

⁵ Элементарным является такой процесс, который не сопряжен ни в пространстве, ни во времени с каким-либо другим процессом.

компонентов через пограничный слой раствора (лимитирующая стадия – внешнедиффузионная кинетика), то критерием подобия может служить эффективная толщина этого пограничного слоя, которую в природе и материальных моделях легко оценить по скорости реперного процесса. Удобным реперным процессом, например, является растворение гипса, слабо зависящее от температуры.

Особенности экспериментального моделирования сорбционно-осадительных геохимических барьеров. Экспериментальное моделирование сорбционно-осадительных геохимических барьеров связано с изучением трех типов процессов: осаждения–растворения твердых минеральных фаз, сорбции–десорбции и соосаждения.

Первоочередная задача состоит в выяснении применимости равновесного (квазиравновесного) подхода. При положительном ответе на данный вопрос равновесные состояния природного объекта (явления) и его материальной модели полностью идентичны. Для большинства химических элементов ионные взаимодействия в водных растворах, включая комплексообразование, являются равновесными, т.к. изменение внешних факторов происходит с несравнимо меньшей скоростью. Вместе с тем благодаря жизнедеятельности водных организмов или действию высокоэнергетического солнечного излучения физико-химическое состояние некоторых растворенных элементов в поверхностных водах отличается от равновесного за счет изменения валентности или присутствия прочных комплексов с медленно окисляющимися термодинамически неравновесными органическими соединениями. Это приводит к тому, что поверхностные воды следует рассматривать как две пространственно совмещенные системы равновесных и неравновесных состояний, причем только первые из них обладают полным подобием в природных объектах и физических моделях.

Значительную сложность для экспериментального моделирования представляет взаимодействие труднорастворимых минералов с водными растворами, при котором в реакцию вступают только поверхностные слои твердой фазы, а основная ее масса остается в кинетической изоляции. Изучая состав растворов при разных массовых отношениях твердой фазы (m) и раствора (V), можно выяснить, с какой фазой раствор находится в равновесии. При $m/V \rightarrow \infty$ раствор будет равновесен с исходной твердой фазой, при $m/V \rightarrow 0$ равновесие устанавливается с новообразованной вторичной фазой. Метод переменных массовых отношений позволяет определить стехиометрию новообразованных твердых фаз в тех случаях, когда их идентификация традиционными методами (химический

и рентгенофазовый анализы) затруднена в силу высокой дисперсности и слабой степени кристалличности.

При экспериментальном моделировании сорбционно-десорбционных процессов необходимо соблюдение нескольких условий, пренебрежение которыми может привести к существенным ошибкам при интерпретации результатов:

1. В используемых растворах на всем протяжении экспериментов должна быть исключена возможность образования любых твердых фаз;

2. Определение величин сорбции–десорбции микроэлементов, находящихся в природных водах в крайне небольших количествах ($0.0n-n$ мкг/л и ниже), целесообразно проводить путем экстраполяции изотерм сорбции, полученных при более высоких концентрациях, в область низких концентраций;

3. Продолжительность кинетических экспериментов по определению скорости установления сорбционно-десорбционных равновесий должна быть сопоставима с длительностью соответствующих процессов в природных условиях;

4. При экспериментальном изучении сорбционно-десорбционных процессов необходимо учитывать изменения состава растворов, которые зависят от количества твердой фазы. Отмечавшаяся во многих работах зависимость констант сорбционного равновесия от массового отношения сорбента и раствора (m/V) не противоречит фундаментальным положениям теории сорбции, поскольку является следствием трансформации состава раствора при изменении величины m/V ;

5. При скорости фильтрации в экспериментах не ниже, чем на моделируемом геохимическом барьере, и скорости иммобилизации, достаточно высокой для достижения локального равновесия (квазиравновесная фильтрация) экспериментальные данные адекватно описывают реальный процесс.

Глава 2. Эпитермальный геохимический барьер подводных гидротерм

Формулировка проблемы. Одним из важнейших достижений морской геологии стало открытие во второй половине XX в. обширной гидротермальной деятельности на дне океана, с которой связано образование подводных гидротермальных источников в процессе циркуляции морской воды по системе открытых трещин в остывающих базальтах при небольшом вкладе ювенильных магматических флюидов. Гидротермальные источники характеризуются повышенной температурой, достигающей 350°C , пониженными по сравнению с морской водой значениями pH и аномально высокими концентрациями железа (II), марганца (II), кремния и многих других химических элементов, присутствующих в морской воде в незначительных количествах. В процессе смешения гид-

ротермальных растворов с морской водой возникают так называемые гидротермальные плюмы, в которых по мере увеличения доли морской воды возрастает концентрация молекулярного кислорода, повышается рН и образуются труднорастворимые оксигидроксиды железа (III) при окислении гидротермального железа (II): $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{FeOOH} + 8\text{H}^+$. В состав оксигидроксидов железа (III) входят различные элементы-примеси, захваченные в результате соосаждения и сорбции.

Процессы, происходящие в подводных гидротермальных плюмах, представляют собой заключительный этап трансформации гидротермального материала в океане. С их изучением связана ***фундаментальная научная проблема химической трансформации вещества в зоне смешения подводных гидротермальных растворов с морской водой и образования особого, гидротермально-талассогенного типа осадочного материала, участвующего в формировании донных отложений Мирового океана.*** Ключевым вопросом в этой проблеме служит установление закономерностей и механизмов перераспределения химических элементов между раствором и автохтонной взвесью.

Постановка задачи. В морской среде автохтонное биогенное и гидротермальное взвешенное вещество всегда находится в виде смеси, разделение которой на составляющие затруднительно. Использование для этой цели геохимических индикаторов также имеет серьезные ограничения, в том числе связанные с вероятным изменением состава гидротермальной взвеси на разных этапах эволюции гидротермального плюма в результате изменения концентраций растворенных компонентов. Это позволяет считать ***важнейшей задачей экспериментальное моделирование процесса соосаждения химических элементов с оксигидроксидами железа, образующимися в подводных гидротермальных плюмах при спонтанном окислении растворенного железа (II) молекулярным кислородом.***

Методика экспериментов. Перед проведением основных экспериментов были определены условия, при которых осуществляется образование оксигидроксидов железа (III). Расчеты, основанные на гидродинамической модели смешения М.Д. Рудницки и Г. Элдерфилда⁶ и кинетики окисления растворенного двухвалентного железа Ф.Дж. Миллеро с соавторами⁷, показали, что доля окис-

⁶ Rudnicki M.D., Elderfield H. A chemical model of the buoyant and neutrally buoyant plume above the TAG vent field, 26 degrees N, Mid-Atlantic Ridge // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1993. V. 57. № 13. P. 2939–2957.

⁷ Millero F.J., Sotolongo S., Izaguirre M. The oxidation kinetics of Fe(II) in seawater // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1987. V. 51. № 4. P. 793–801.

ленного железа в плюме быстро увеличивается, достигая 84% через 3 часа и 91% через 4 часа после начала смешения. Из расчетов следует, что основная масса железа (II) окисляется за время больше 10 минут при степени разбавления гидротермального раствора $\sim 1 : 2000$. Несколько меньшая степень разбавления гидротермального раствора при окислении основного количества гидротермального железа (II) – 50–200 раз – была определена нами путем сравнения отношений P/Fe , V/Fe , Cr/Fe и As/Fe , полученных по данным модельных экспериментов и полевых исследований химического состава взвеси гидротермальных плюмов⁸. В любом случае формирование оксигидроксидов железа происходит при соотношении объемов гидротермальных растворов и морской воды больше $1 : 50$, когда температура плюмов превышает температуру морской воды всего на несколько градусов, а величина рН и основной солевой состав плюмов очень незначительно отличаются от характеристик морской воды.

В основных экспериментах использовали морскую воду с соленостью 35‰, содержащую растворенные элементы-примеси. Величину рН варьировали путем добавления микроколичеств 1 М растворов HCl или NaOH. В морскую воду при интенсивном перемешивании вводили небольшие аликвоты свежеприготовленного в среде 0.001 М HCl раствора сульфата железа (II) с концентрацией 0.002–0.1 М. Правомерность такой методики экспериментального моделирования подтверждается близостью коэффициентов соосаждения фосфора, полученных в опытах с введением железа (II) в форме чистого раствора $FeSO_4$ и в составе многокомпонентных растворов, имитирующих подводные гидротермальные источники. Чтобы исключить возможность спонтанного осаждения собственных минералов, концентрации элементов-примесей в морской воде всегда были ниже экспериментально установленной растворимости их наиболее устойчивых фаз. Для некоторых элементов, образующих устойчивые фазы с неустойчивой или сильно изменяющейся растворимостью (Ga, Sm, Eu, Tb, Th), исходные растворы были приготовлены путем смешения одной части отфильтрованной через плотный бумажный фильтр морской воды, насыщенной относительно твердых фаз изучаемых микроэлементов, и трех частей незагрязненной морской воды того же состава. Такой прием позволил предотвратить образование собственных твердых фаз элементов-примесей и изучать процесс соосаждения в чистом виде.

⁸ Поскольку гидродинамическая модель смешения М.Д. Рудницки и Г. Элдерфилда применима к гомогенным жидким средам, а присутствие взвешенных частиц может принципиально изменить гидродинамику плюма, предпочтительной является оценка разбавления гидротермального раствора в 50–200 раз, основанная на сравнении данных эксперимента и натуральных наблюдений.

Результаты и обсуждение. Нами было проведено экспериментальное моделирование захвата целого ряда элементов-примесей (B, F, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Al, Ga, Sm, Eu, Gd, Tb, Th, U, Si, P, V, Cr, As) оксигидроксидами железа, образующимися в подводных гидротермальных плюмах при окислении гидротермального двухвалентного железа.

Во всех экспериментах между отношением концентраций элемента-примеси i и железа в осадке оксигидроксида железа и аналогичным отношением в исходном растворе наблюдается в общем случае нелинейная связь, по форме соответствующая гиперболической функции:

$$(i/Fe)_{\text{осадок}} = \frac{k_i ([i]/[Fe])_{\text{исх. раствор}}}{1 + \lambda_i ([i]/[Fe])_{\text{исх. раствор}}}, \quad (1)$$

где $(i/Fe)_{\text{осадок}}$ и $([i]/[Fe])_{\text{исх. раствор}}$ – отношения концентраций элемента i и железа в осадке оксигидроксида железа и исходном растворе; k_i и λ_i – постоянные для данного элемента i коэффициенты. Начальный отрезок гиперболической зависимости при небольших отношениях i/Fe в исходном растворе представляет собой линейную функцию:

$$(i/Fe)_{\text{осадок}} = k_i ([i]/[Fe])_{\text{исх. раствор}}. \quad (2)$$

Для большинства химических элементов значения отношений i/Fe в подводных гидротермальных плюмах находятся в области линейной зависимости.

Наиболее высокая эффективность соосаждения экспериментально установлена для меди, цинка, свинца, алюминия, галлия, редкоземельных элементов, тория, ванадатов, хроматов, арсенитов и арсенатов. Элементы этой группы почти полностью выводятся из раствора при низких исходных отношениях i/Fe : коэффициент пропорциональности k_i равен 0.8–1.0. Соосаждение бора, кобальта, никеля, урана, кремния и фосфатов менее эффективно: коэффициент пропорциональности k_i находится в интервале 0.3–0.6. Удаление растворенных фтора, марганца, кадмия и ртути в процессе соосаждения очень мало: максимальные значения k_i для этих элементов составляют соответственно 0.08, 0.2, 0.02 и 0.1.

По данным экспериментального моделирования были получены отношения i/Fe во взвеси гидротермальных оксигидроксида железа путем умножения исходных отношений i/Fe в гидротермальных плюмах (при средней концентрации железа в гидротермальных растворах 3.5 мМ и степени их разбавления 1 : 50 – 1 : 200) на коэффициент эффективности соосаждения k_i при величинах рН и исходных отношений i/Fe , соответствующих гидротермальным плюмам (табл. 1).

Таблица 1. Сравнение величин атомных отношений i/Fe в гидротермальных оксигидроксидах железа, рассчитанных по данным экспериментального моделирования и натуральных наблюдений (прочерк означает отсутствие данных)

Элемент i	Средние концентрации, мкМ		Исходное отношение i/Fe в плюме ** $\times 10^3$	Коэффициент k_i в уравнении (1) ***	Отношение i/Fe в твердой фазе $\times 10^3$		
	в морской воде	в гидротермах *			эксперимент	натурные наблюдения	
						взвесь плюмов ****	металлоносные осадки *****
B	415	636	6000–24000	0.048–0.026	290–620	–	2.7
F	68.0	–	970–3900	0.027–0.018	26–71	–	–
Mn	0.0003	1150	330	0.012–0.025	4.0–8.2	2.1–36	240–360
Cu	0.004	28.2	8.2	0.57	4.7	1.6–10	1.4–6.2
Zn	0.003	202	58	0.64	37	2.2–6.4	1.9–3.0
Pb	0.00001	0.85	0.25	0.80	0.20	0.17–0.40	0.09–0.41
Cd	0.0006	0.23	0.075–0.100	0.019	0.0014–0.0019	0.009–0.049	0.0054–0.0067
Co	0.00002	0.13	0.038	0.50	0.019	0.12	0.35–1.5
Ni	0.008	1.19	0.45–0.80	0.40	0.18–0.32	0.05–0.26	1.6–5.2
Hg	0.000001	–	0.001–0.004	0.10	0.0001–0.0004	–	0.0009–0.0060
Al	0.002	6.70	2.0	1.0	2.0	7.5–64	(0)
Ga	0.00002	–	0.0003–0.001	1.0	0.0003–0.001	–	0.003–0.082
U	0.013	0	0.18–0.74	0.56–0.47	0.10–0.35	0.0007	0.0025–0.0053
Si	100	17550	6400–10700	0.15–0.11	960–1100	440–780	100–1400
P	2.30	0.68	32–130	0.60	19–78	180–210	17–28
V	0.030	0.14	0.46–1.7	1.0	0.46–1.7	2.5–5.1	2.2–3.0
Cr	0.004	–	0.06–0.23	1.0	0.06–0.23	0.4–1.5	0.01–1.05
As	0.023	3.02	1.2–2.2	0.80	0.96–1.8	1.5–2.0	0.31–1.9

* Гурвич Е.Г. Металлоносные осадки Мирового океана. М.: Научный мир, 1998. 340 с.

** При средней концентрации железа в гидротермальных растворах 3.5 мМ и степени их разбавления 1 : 50 – 1 : 200.

*** При величинах рН и исходных отношений i/Fe , соответствующих гидротермальным плюмам.

**** По данным: Trocine R.P., Trefry J.H. Distribution and chemistry of suspended particles from an active hydrothermal vent site on the Mid-Atlantic Ridge at 26°N // Earth and Planet. Sci. Lett. 1988. V. 88. № 1. P. 1–15; German C.R., Campbell A.C., Edmond J.M. Hydrothermal scavenging at the Mid-Atlantic Ridge: Modification of trace element dissolved fluxes // Earth and Planet. Sci. Lett. 1991. V. 107. № 1. P. 101–114; Metz S., Trefry J.H. Field and laboratory studies of uptake and release by hydrothermal precipitates // J. Geophys. Res. 1993. V. 98. № B6. P. 9661–9666; Feely R.A., Massoth G.J., Trefry J.H. et al. Composition and sedimentation of hydrothermal plume particles from North Cleft segment, Juan de Fuca Ridge // J. Geophys. Res. 1994. V. 99. № 3. P. 4985–5006; Feely R.A., Baker E.T., Marumo K. et al. Hydrothermal plume particles and dissolved phosphate over the superfast-spreading southern East Pacific Rise // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1996. V. 60. № 13. P. 2297–2323.

***** По данным: Гурвич Е.Г. Металлоносные осадки Мирового океана. М.: Научный мир, 1998. 340 с.; Черкашев Г.А. // Гидротермальные сульфидные руды и металлоносные осадки океана. СПб.: Недра, 1992. С. 138–152. Гидротермальная составляющая содержания элементов в металлоносных осадках рассчитывалась по экспериментальным значениям $(i/Fe)_{\text{осадок}}$ и содержанию гидротермального железа $Fe_T = Fe_T - Al_T(Fe'/Al')_L$, где Fe_T – общая концентрация железа в осадке; $(Fe'/Al')_L$ – отношение концентраций железа и алюминия в литогенном материале (красных глинах).

Экспериментальные оценки отношений i/Fe в оксигидроксидах железа хорошо согласуются с результатами натуральных наблюдений по составу взвешенного вещества подводных гидротермальных плюмов (табл. 1), что указывает на ключевую роль процесса соосаждения микроэлементов с оксигидроксидами железа в формировании химического состава взвеси плюмов. Исключение представляют цинк, кобальт и уран, для которых отмечаются существенные различия отношений i/Fe в осадке оксигидроксилов железа по данным экспериментального моделирования и анализа взвеси гидротермальных плюмов. Более высокая экспериментальная оценка отношения Zn/Fe предположительно связана с использованием завышенного среднего содержания цинка в гидротермальных растворах. Пониженное отношение Co/Fe и повышенное отношение U/Fe в экспериментах, по-видимому, объясняется деятельностью присутствующих в плюмах железобактерий, которые способствуют окислению двухвалентного кобальта до труднорастворимых оксигидроксилов кобальта (III) и препятствуют восстановлению урана (VI) до труднорастворимых соединений урана (IV). Вместе с тем, несмотря на указанные особенности влияния природной среды, процесс соосаждения с оксигидроксидами железа служит главным источником поступления во взвешенное вещество гидротермальных плюмов всех рассмотренных элементов.

Осаждение оксигидроксилов железа – основной твердой фазы гидротермальных плюмов – приводит к образованию металлоносных осадков, содержащих $>10\%$ железа. Сопоставление отношений i/Fe во взвеси оксигидроксилов железа и в гидротермальной составляющей металлоносных осадков позволило разделить изученные элементы на *три группы*: 1) отношения i/Fe во взвеси оксигидроксилов железа и в гидротермальной составляющей металлоносных осадков примерно равны; 2) гидротермальная составляющая металлоносных осадков характеризуется повышенным относительным содержанием элемента i ; 3) относительное содержание элемента i в гидротермальной составляющей металлоносных осадков ниже, чем во взвеси оксигидроксилов железа (табл. 1).

Наиболее многочисленна *первая группа* микроэлементов, к которой относятся тяжелые металлы (Cu, Zn, Pb, Cd, Hg), элементы-гидролизаты (Al, Ga, U) и элементы, находящиеся в морской воде в форме оксианионов (Si, P, V, Cr, As). Накопление в металлоносных осадках всех этих элементов, кроме алюминия, обусловлено, главным образом, присутствием гидротермальных оксигидроксилов железа. Особый интерес представляет поведение алюминия, который обычно используют в качестве индикатора терригенного материала. Полученные

экспериментальные данные показали, что до 0.5% алюминия в металлоносных осадках может иметь гидротермальный генезис, хотя по абсолютной величине это значительно меньше общих аналитически измеряемых концентраций данного элемента. Несмотря на различия отношений U/Fe во взвеси гидротермальных оксигидроксидов железа по данным экспериментального моделирования и натуральных наблюдений, уран также можно включить в эту группу на основании удовлетворительного совпадения отношений U/Fe во взвеси плюмов и гидротермальной составляющей металлоносных осадков.

Ко *второй группе* микроэлементов, которым свойственны повышенные относительные концентрации в гидротермальной составляющей металлоносных осадков по сравнению с взвешенным веществом гидротермальных плюмов, относятся марганец, кобальт и никель. Гидротермальный марганец поступает в металлоносные осадки, в основном, в форме собственных оксигидроксидов, образующихся биохимическим путем при участии железобактерий, тогда как соосаждение с оксигидроксидами железа имеет подчиненное значение: содержание марганца в гидротермальной составляющей металлоносных осадков на 1–2 порядка превышает таковое во взвеси оксигидроксидов железа. Кобальт и никель также лишь частично накапливаются в металлоносных осадках океана в результате соосаждения с гидротермальными оксигидроксидами железа, поскольку на первый план выходит извлечение этих элементов из морской воды рассеянными оксигидроксидами марганца.

Единственным представителем *третьей группы* элементов является бор. Отношение B/Fe в гидротермальной составляющей металлоносных осадков более чем на порядок величины ниже экспериментальных оценок соответствующего отношения во взвеси оксигидроксидов железа, что предположительно вызвано выделением поглощенного бора в поровые растворы в процессе старения и перекристаллизации оксигидроксидов на стадии диагенеза.

Глава 3. Карбонатно-фосфатный диагенетический геохимический барьер

Формулировка проблемы. Современные океанские фосфориты, с одной стороны, рассматриваются в качестве нового перспективного типа фосфорного сырья, а с другой, выяснение условий и процессов их образования имеет большое значение для установления генезиса месторождений фосфоритов на суше.

Существует четыре группы гипотез генезиса океанских фосфоритов: вулканогенная, хемогенная, метасоматическая и биогенная. До настоящего времени ни одна из них не получила общего признания. Наиболее разработана био-

генно-диагенетическая гипотеза⁹, в которой биоте отводится роль концентратора фосфора из морской воды и его поставщика в составе биогенного детрита в донные отложения, где фосфориты формируются на стадии диагенеза. Серьезным аргументом в пользу образования фосфоритов на стадии диагенеза служат высокие концентрации растворенных фосфатов в поровых растворах осадков, достигающие величин $10n-100n$ мкМ, при которых возможно осаждение первичных рентгеноаморфных фосфатов кальция. Высокие концентрации растворенных фосфатов являются необходимым, но не достаточным условием для образования океанских фосфоритов. Первичные фосфаты кальция осаждаются в поровом пространстве осадков и поэтому могут давать только рассеянные выделения. Для образования фосфоритовых конкреций необходим процесс, обеспечивающий перераспределение фосфора в осадочной толще и рост конкреций.

Самое уязвимое место во всех гипотезах океанского фосфоритогенеза – недостаточная разработанность механизмов формирования апатитовых фаз и особенно диагенетического перераспределения рассеянного фосфора, приводящего к формированию рудных скоплений. Высказанная В.С. Савенко¹⁰ гипотеза о возникновении в поровых водах градиента концентрации фосфатов вследствие образования устойчивых карбонатно-фосфатно-кальциевых комплексов экспериментально не подтверждена, и вопрос о механизме диагенетического перераспределения фосфора остается открытым. В связи с этим *выяснение физико-химического механизма образования апатитов и их локализованного накопления в донных отложениях представляет фундаментальную проблему современного океанского фосфоритогенеза.*

Постановка задачи. Из сформулированной выше проблемы вытекают *две основные задачи*, которые могут быть решены методами экспериментального моделирования:

1) выяснение условий, необходимых и достаточных для образования апатитовых фаз в среде океанского литогенеза;

2) выяснение механизма перераспределения рассеянного фосфора в донных отложениях, обеспечивающего локализованное накопление апатитовых фаз.

Решение первой задачи связано а) с установлением концентрации растворенных фосфатов, выше которой начинается осаждение твердых фаз фосфатов

⁹ Батулин Г.Н. Фосфориты на дне океанов. М.: Наука, 1978. 231 с.

¹⁰ Савенко В.С. О физико-химическом механизме образования морских фосфоритов // Докл. АН СССР. 1979. Т. 249. № 4. С. 972–976.

кальция из морской воды или поровых растворов, и б) с определением условий, при которых может осуществляться процесс фосфатного метасоматоза. Решение второй задачи связано с установлением физико-химического механизма мобилизации и перераспределения рассеянного апатитового фосфора в донных отложениях, приводящего к формированию рудных скоплений фосфоритов.

Методика экспериментов. Экспериментальное изучение растворимости фосфатизированных пород и океанских фосфоритов в морской воде с соленостью 35‰ проводили при температуре 17.5 и 5.5°C¹¹ и массовом отношении твердая фаза : раствор, равном 1 : 100. Продолжительность экспериментов варьировалась от 2 мес. до 1.5 лет, что намного превышало время достижения равновесия (10–15 суток).

При экспериментальном моделировании фосфатизации карбонатных осадков использовали химически чистый препарат CaCO₃ (кальцит) и морскую воду с соленостью 35‰, содержащую 4–100 мкМ растворенных фосфатов. Поскольку ионы магния сильно замедляют процесс образования фосфатов кальция, в одной серии экспериментов вводили морскую воду нормального состава, а в другой – искусственную безмагниевою морскую воду, в которой хлорид магния был замещен эквивалентным количеством хлорида натрия. В каждой серии отношение CaCO₃ : морская вода было равным 1 : 50 и 1 : 100. Время экспозиции составляло 2 мес.

Экспериментальное изучение соосаждения фосфатов с CaCO₃ выполняли в морской воде с соленостью 35‰ и исходной концентрацией минерального фосфора 3, 6 и 9 мкМ. К 200 мл морской воды добавляли 2–6 мл 0.6 М раствора NaHCO₃ с таким расчетом, чтобы исходная карбонатная щелочность изменялась от 6 до 12 мг-экв/л. Через 3–4 суток происходило образование тонкой взвеси CaCO₃, после чего пробы отфильтровывали.

Сорбцию фосфатов из морской воды с соленостью 35‰, содержавшей 2–5 мкМ минерального фосфора, изучали на химически чистых образцах кальцита и арагонита с близкой удельной площадью поверхности при отношении твердая фаза : раствор от 1 : 100 до 1 : 1000. Пробы выдерживали в течение 2 мес. при достижении полного сорбционного равновесия за 10–12 суток.

В экспериментах по моделированию трансформации биогенных фосфатов кальция использовали синтезированный в лаборатории гидроксилapatит, навески которого вносили в 35‰ морскую воду с карбонатной щелочностью 2.4–

¹¹ Если специально не оговорено, эксперименты проводили при комнатной температуре.

8.0 мг-экв/л и концентрацией фторидов 68–475 мкМ. Отношение твердая фаза : раствор составляло 1 : 1000. Через 7, 22 и 36 суток пробы отфильтровывали.

Для выяснения возможности существования карбонатно-фосфатно-кальциевых комплексов изучали растворимость различных апатитовых фаз (синтезированных гидроксил- и фторапатита, магматического апатита и современных океанских копролита и фосфорита) в разбавленных растворах NaNO_3 – NaHCO_3 – Na_2CO_3 и морской воде с соленостью 35‰. Если при наличии в разбавленных растворах избыточных количеств ионов Ca^{2+} и HCO_3^- (CO_3^{2-}) такие комплексы являются основной формой нахождения растворенных фосфатов, то в отсутствии ионов Ca^{2+} , не связанных с растворением твердой фазы, при увеличении pH равновесная концентрация фосфатов должна резко снижаться за счет роста активности ионов PO_4^{3-} . Опыты с морской водой, предварительно насыщенной по CaCO_3 , должны были дать информацию о растворимости апатитов в условиях, исключающих протекание реакции замещения апатитовых фаз карбонатами кальция. Отношение твердая фаза : раствор составляло 1 : 100, время экспозиции – 2.5 мес. при установлении равновесия через 7–10 суток.

Для количественной характеристики влияния растворенных карбонатов на апатитовые фазы была экспериментально изучена растворимость гидроксилapatита и современного океанского фосфорита в растворах, имитирующих поровые воды осадков высокопродуктивных районов океана. В части опытов для создания постоянной концентрации фтора добавляли тонкодисперсный кристаллический флюорит. Эксперименты проводили в герметично закрывающихся полипропиленовых бутылках объемом 368 мл. Вначале в емкости вносили апатитовые фазы: в первой серии опытов – по 9.2 мл суспензии гидроксилapatита, концентрация которого после смешения с модельными растворами составила 50 мг/л; во второй серии перед введением такого же количества суспензии гидроксилapatита добавляли по 0.2 г тонкодисперсного флюорита для создания постоянного насыщения по CaF_2 ; в третьей серии добавляли по 0.37 г тонко растертой океанской фосфоритовой конкреции. Растворы, имитирующие поровые воды осадков высокопродуктивных районов океана, готовили путем смешения раствора с удвоенной по сравнению с нормальной морской водой концентрацией NaCl , KCl , MgCl_2 , CaCl_2 и разных аликвот 0.2894 М раствора Na_2SO_4 и 0.367 М раствора NaHCO_3 в соответствии со стехиометрией реакции сульфатредукции $9\text{C}_{\text{орг}} + 4\text{SO}_4^{2-} + 4\text{FeOOH} + 3\text{H}_2\text{O} = 9\text{HCO}_3^- + 4\text{FeS} + \text{H}^+$, которая контролирует величину карбонатной щелочности. Сразу после смешения в

емкости добавляли небольшие аликвоты 0.919 М HCl для создания повышенного парциального давления CO₂ и снижения величины pH до природных значений. Затем емкости герметично закрывали и в течение года периодически перемешивали, после чего измеряли величину pH в отсутствии контакта с атмосферным воздухом и отфильтровывали растворы для анализа.

В экспериментах по моделированию поведения фтора при карбонатизации апатитовых фаз изучали взаимодействие двух образцов современных океанских фосфоритов с растворами, имитирующими поровые воды донных отложений океана, приготовление которых описано выше. В течение 3 недель плотно закрытые емкости ежедневно по 8–10 часов перемешивали на шейкере и еще 6 суток выдерживали без перемешивания, затем в отсутствии контакта с воздухом в них измеряли pH и отфильтровывали растворы для анализа.

Результаты и обсуждение. Растворимость фосфатизированных пород.

Согласно экспериментальным данным (рис. 2), равновесное по отношению к фосфатизированным породам содержание растворенного минерального фосфора в морской воде находится в пределах от 1.26 до 3.84 мкМ. Наиболее низкие концентрации (1.26–2.19 мкМ) установлены для фосфатизированного базальта и слабо фосфатизированной глубоководной глины. Растворимость фосфатизированных известняков и породы из ядра железомарганцевой конкреции составляет 1.77–3.84 мкМ. С учетом результатов других исследований можно сделать вывод, что растворимость фосфоритов и фосфатизированных пород изменяется в широких пределах: от 10–30 мкМ для тонкодисперсных коллоидных фосфатов кальция до 1.5–4 мкМ для древних фосфоритов с хорошо выраженной кристаллической структурой. Содержание растворенного минерального фосфора в глубинных водах океанов (2–3 мкМ) находится на уровне растворимости хорошо раскристаллизованных апатитовых фаз древних фосфоритов. Однако из этого не следует, что взаимодействие пород дна океана с придонной морской водой должно сопровождаться образованием метасоматических фосфатов, поскольку, по данным многочисленных экспериментов¹², для выпадения твердой фазы необходимо наличие состояния пересыщения, которое больше чем в 10–20 раз превышает содержание растворенного фосфора в глубинной морской воде. Более благоприятные условия для фосфатизации пород создаются в поровых водах донных отложений, где концентрации фосфатов достигают столь высоких значений.

¹² Савенко В.С., Савенко А.В. Физико-химический анализ процессов современного океанского фосфоритообразования. М.: ГЕОС, 2005. 142 с.

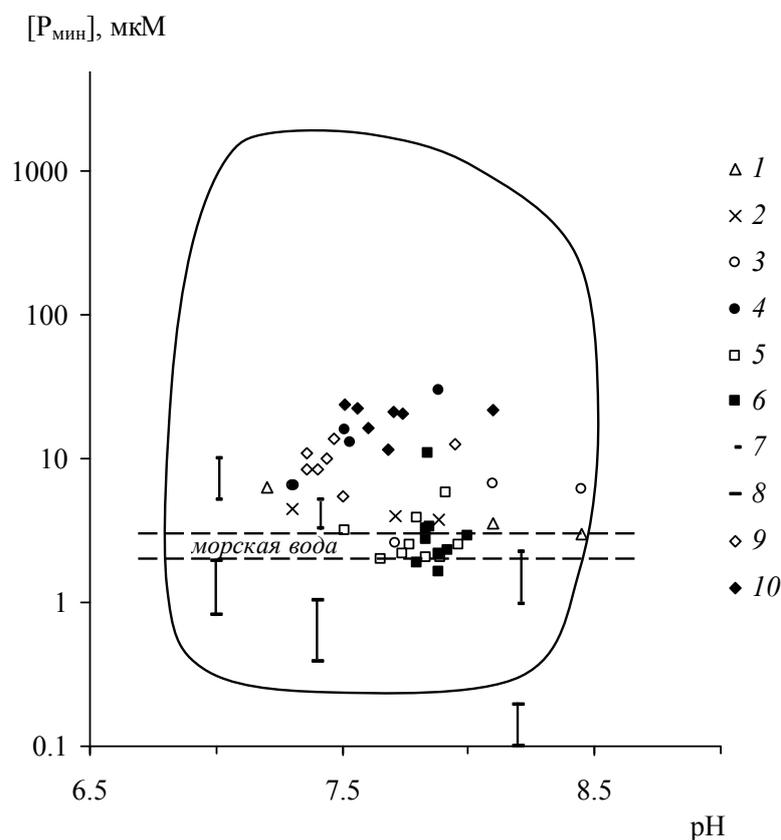


Рис. 2. Растворимость фосфоритов и фосфатизированных пород в морской воде

1, 2 – хибинский апатит и егорьевский фосфорит при 20°C¹³; 3, 4 – фосфатизированные известняки и фосфоритовые конкреции океана при 20 и 4°C¹⁴; 5, 6 – фосфатизированные известняки, глина, базальт и фосфоритовые конкреции океана при 17.5 и 5.5°C¹⁵; 7, 8 – морские и континентальные фосфориты¹⁶; 9, 10 – современные морские фосфоритовые конкреции и фосфатизированные копролиты при 20 и 4°C¹³. Пунктиром показан диапазон концентраций растворенного минерального фосфора в глубинной морской воде; сплошной линией – поле концентраций в поровых водах морских и океанских осадков¹⁷

Фосфатизация карбоната кальция. Проведенные эксперименты показали, что фосфатизации карбоната кальция препятствуют ионы магния (рис. 3). При взаимодействии CaCO₃ с безмагниевой морской водой образование фосфатов кальция начинается при содержании растворенного фосфора 30–40 мкМ, тогда как в нормальной морской воде растворенные фосфаты могут сорбироваться на карбонате кальция, не образуя собственной фазы вплоть до концентраций свыше 100 мкМ.

¹³ Савенко В.С. Экспериментальное изучение условий хемогенного осаждения фосфатов кальция из морской воды // Докл. АН СССР. 1978. Т. 243. № 5. С. 1302–1305.

¹⁴ Батурич Г.Н., Савенко В.С. О растворимости фосфатов кальция в морской воде // Геохимия. 1985. № 4. С. 548–553.

¹⁵ Батурич Г.Н., Савенко А.В. Проблема фосфатизации известняков в свете экспериментальных исследований // Океанология. 2002. Т. 42. № 2. С. 210–217.

¹⁶ Atlas E.L., Pytcowicz R.M. Solubility behaviour of apatites in seawater // Limnol. and Oceanogr. 1977. V. 22. № 2. P. 290–300.

¹⁷ Савенко В.С. Основные закономерности поведения фосфора в поровых водах морских и океанских осадков // Литология и полезн. ископаемые. 1990. № 5. С. 33–49.

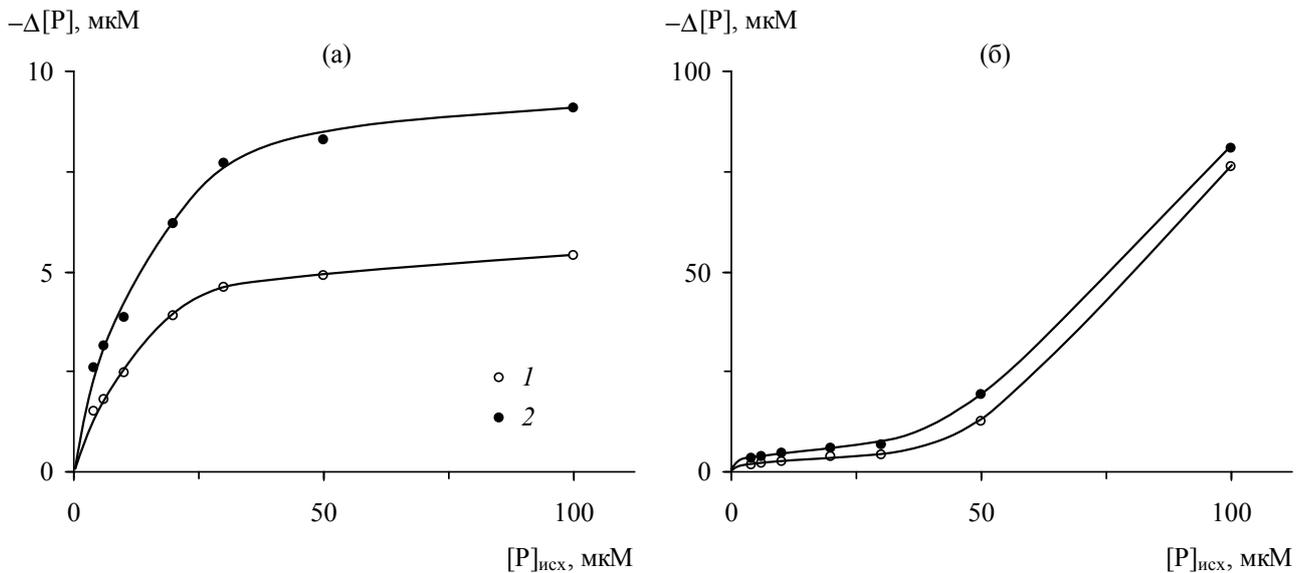


Рис. 3. Зависимость между исходной концентрацией растворенных фосфатов и величиной удаления фосфора из раствора при взаимодействии CaCO_3 с нормальной (а) и безмагниевого (б) морской водой

1, 2 – массовое отношение твердая фаза : раствор соответственно 1 : 100 и 1 : 50

Соосаждение и сорбция фосфатов на карбонате кальция. Соосаждение и сорбция также препятствуют фосфатизации за счет связывания подвижного фосфора. Результаты экспериментов по соосаждению фосфора с CaCO_3 удовлетворительно описываются логарифмической зависимостью

$$\ln \frac{[P]}{[P]_{\text{исх}}} = 3.54 \ln \frac{\text{Alk}}{\text{Alk}_{\text{исх}}} - 0.21, \quad r = 0.95, \quad (3)$$

соответствующей теории Дернера–Госкинса для соосаждения примеси, но содержащей в отличие от нее небольшой свободный член. Пренебрежение свободным членом при расчетах по уравнению (3) приводит к завышению отношения $[P]/[P]_{\text{исх}}$ на 23%, что не является принципиально значимым расхождением. Если принять, что при карбонатной щелочности 17 и 42 мг-экв/л концентрации растворенного минерального фосфора в поровых растворах равны ~ 100 и 150 μM , то содержание фосфора в карбонате кальция, выпадающем при этих условиях, составляет 0.62 и 0.40%. Максимальным содержание фосфора в CaCO_3 , обусловленное процессом соосаждения, по-видимому, находится на уровне 1%.

По экспериментальным данным, удельная сорбция фосфора на карбонате кальция (Γ_p , моль P/г CaCO_3) представляет собой функцию двух переменных – равновесной концентрации растворенных фосфатов в морской воде ($[P_{\text{мин}}]$, М) и величины рН:

$$\lg \Gamma_p = A + 0.5 \lg [P_{\text{мин}}] + \text{pH}, \quad r = 0.95, \quad (4)$$

где A – постоянный параметр, равный -11.93 для кальцита и -11.72 для арагонита. При типичных для поровых растворов осадков высокопродуктивных районов океана значениях $[P_{\text{мин}}] = 100$ мкМ и $pH = 7.7$ величина удельной сорбции фосфора на $CaCO_3$ составляет $\Gamma_p = 0.77 \pm 0.18$ мкмоль/г, или 0.0024% , что существенно меньше содержания фосфора, захватываемого в результате соосаждения.

Химическая трансформация биогенного апатита в морской воде. Биогенное образование фосфатов кальция, представленных гидроксилapatитом, позволяет обойти ограничения, обусловленные ингибирующим действием ионов магния и других факторов. Однако в морской среде гидроксилapatит неустойчив, и с течением времени его состав и растворимость изменяются.

Проведенные эксперименты показали, что при взаимодействии гидроксилapatита с морской водой происходит уменьшение концентрации растворенного фтора, свидетельствующее о его накоплении в твердой фазе, причем увеличение содержания фтора в морской воде сопровождается снижением концентрации фосфатов, а возрастание карбонатной щелочности приводит к ее увеличению (рис. 4). При обычной для природной морской воды концентрации фтора 68 мкМ и щелочности 2.0 мг-экв/л равновесная концентрация растворенного фосфора составляет ~ 3 мкМ, что соответствует его содержанию в глубинных водах. Увеличение концентрации фосфатов с ростом карбонатной щелочности согласуется с данными натуральных наблюдений. При этом должен возникать диффузионный поток фосфатов из поровых вод более глубоких слоев осадков с повышенной карбонатной щелочностью к границе вода–дно.

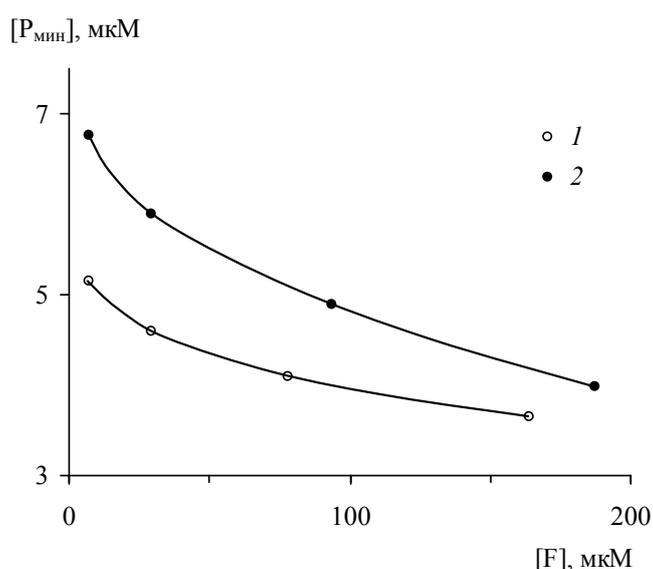
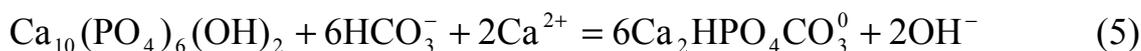


Рис. 4. Зависимость между равновесными концентрациями растворенного минерального фосфора и фторидов в морской воде после взаимодействия с гидроксилapatитом

1, 2 – карбонатная щелочность соответственно 2.0 и 6.7 мг-экв/л

Верификация гипотезы о существовании карбонатно-фосфатно-кальциевых комплексов. Согласно термодинамическим расчетам¹⁸, увеличение растворимости апатитовых фаз в карбонатных растворах связано с образованием прочных комплексов $\text{Ca}_2\text{HPO}_4\text{CO}_3^0$ и, в меньшей мере, $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{CO}_3^-$, которые в морской воде составляют >95% всех растворенных фосфатов. Как показали результаты экспериментов, с увеличением щелочности и pH водной среды содержание растворенных фосфатов в равновесии с разными апатитовыми фазами, действительно, возрастает. Однако зависимость равновесных концентраций фосфатов от величины карбонатной щелочности имеет одинаковый вид в опытах, проводившихся в разбавленных растворах $\text{NaNO}_3\text{--NaHCO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ с концентрацией $\text{Ca}^{2+} < 0.05$ мМ и в морской воде, содержащей 10 мкМ Ca^{2+} . Кроме того, по абсолютной величине концентрации фосфатов в разбавленных растворах $\text{NaNO}_3\text{--NaHCO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ значительно выше, чем в морской воде. Это позволяет утверждать, что если карбонатно-фосфатно-кальциевые комплексы и существуют, то их роль невелика. Допустим, что комплекс $\text{Ca}_2\text{HPO}_4\text{CO}_3^0$ контролирует общее содержание растворенного фосфора $[\Sigma\text{P}]$ в морской воде: $[\Sigma\text{P}] \approx [\text{Ca}_2\text{HPO}_4\text{CO}_3^0]$. Тогда при равновесии, например, с гидроксилapatитом

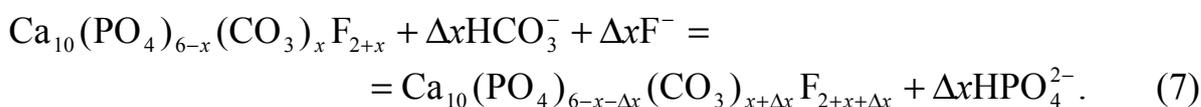


общее содержание фосфатов должно возрастет при увеличении концентрации кальция и уменьшении концентрации гидроксил-ионов (снижении pH):

$$[\Sigma\text{P}] = \frac{K_r^{1/6} [\text{HCO}_3^-] [\text{Ca}^{2+}]^{1/3}}{[\text{OH}^-]^{1/3}}, \quad (6)$$

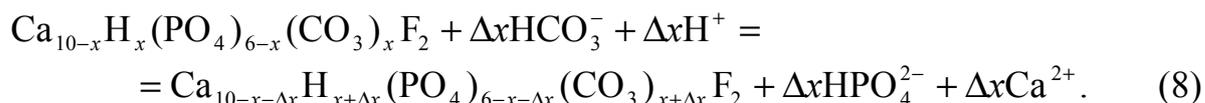
где K_r – константа равновесия реакции растворения. Экспериментальные данные этот вывод не подтверждают.

Мобилизация и перераспределение рассеянного апатитового фосфора в процессе диагенеза. По данным опытов в растворах, имитирующих поровые воды осадков океана, при постоянном значении pH прослеживается линейная зависимость равновесной концентрации растворенного фосфора от величины карбонатной щелочности (рис. 5). Механизм мобилизации фосфора, как мы полагаем, состоит в вытеснении фосфора из кристаллической решетки апатита при изоморфном замещении $\text{CO}_3^{2-} + \text{F}^- \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$:



¹⁸ Савенко В.С. О физико-химическом механизме образования морских фосфоритов // Докл. АН СССР. 1979. Т. 249. № 4. С. 972–976.

Такой же эффект возникает при карбонатизации апатита по другой схеме изоморфизма $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{PO}_4^{3-} + \text{Ca}^{2+}$:



Возможность мобилизации фосфора при карбонатизации апатитовых фаз была подтверждена расчетами растворимости фторкарбонатапатита переменного состава в карбонатсодержащих растворах¹⁹. Таким образом, одновременно с повышением карбонатной щелочности возрастает степень карбонатизации апатитовых фаз и в поровых растворах происходит накопление фосфора, вытесненного в результате изоморфного замещения. В итоге увеличение карбонатной щелочности в нижних слоях осадочной колонки должно вызывать растворение рассеянных фосфатов кальция и их переотложение в вышележащих слоях осадков, где образуются фосфориты (рис. 6).

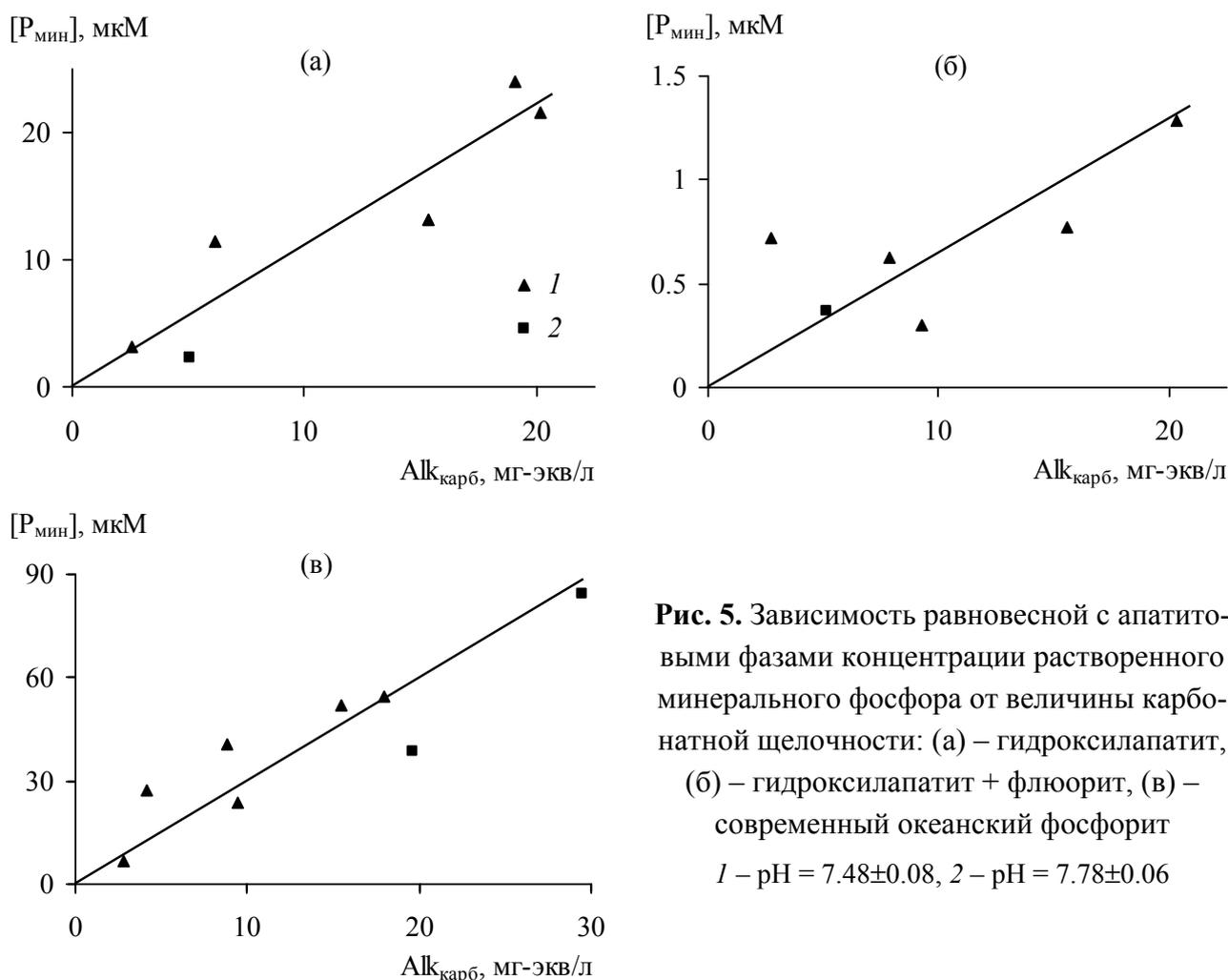


Рис. 5. Зависимость равновесной с апатитовыми фазами концентрации растворенного минерального фосфора от величины карбонатной щелочности: (а) – гидроксилapatит, (б) – гидроксилapatит + флюорит, (в) – современный океанский фосфорит
1 – pH = 7.48±0.08, 2 – pH = 7.78±0.06

¹⁹ Савенко А.В. Физико-химический механизм образования современных диагенетических фосфоритов в океане // Докл. Акад. наук. 2008. Т. 418. № 4. С. 526–529; Савенко А.В. О физико-химическом механизме диагенетического формирования современных океанских фосфоритов // Геохимия. 2010. № 2. С. 208–215.

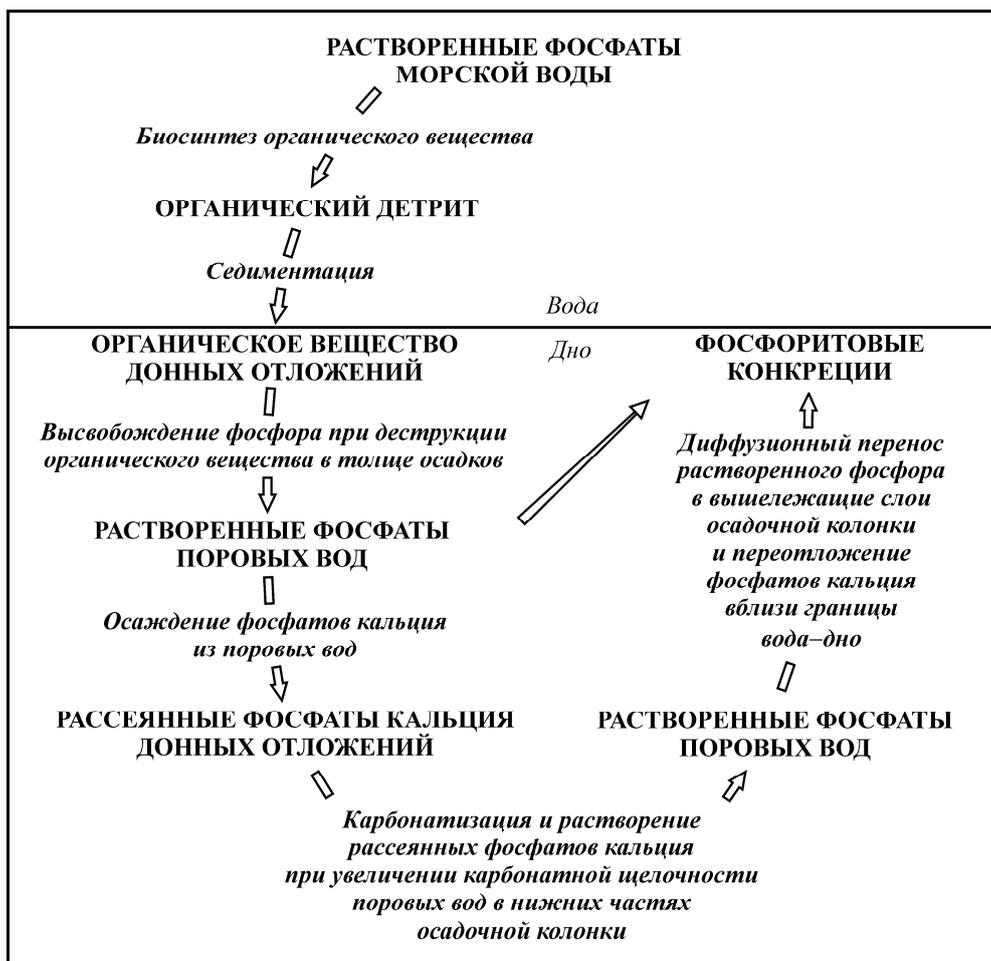


Рис. 6. Схема стадий формирования фосфоритовых конкреций в донных отложениях высокопродуктивных районов океана²⁰

Глава 4. Геохимический барьер зоны смешения речных и морских вод

Формулировка проблемы. Устьевые области рек и особенно зона смешения речных и морских вод представляют собой своеобразные геохимические барьеры, где происходит трансформация речного стока растворенных и твердых веществ, вызванная резким изменением миграционной способности химических элементов под действием гидродинамических, физико-химических, биологических и других факторов. В геохимических исследованиях зоны смешения речных и морских вод в настоящее время безоговорочно преобладают натурные наблюдения, которые направлены, главным образом, на получение сведений о пространственном, реже временном распределении растворенных и взвешенных форм химических элементов в устьях крупных, средних и малых рек. О процессах, протекающих на геохимическом барьере река–море, судят преимущественно по косвенным показателям, анализируя форму зависимости концентраций от степени смешения речных вод с морской водой.

²⁰ Савенко В.С., Савенко А.В. Физико-химический анализ процессов современного океанского фосфоритообразования. М.: ГЕОС, 2005. 142 с. (с изменениями).

По данным натуральных наблюдений выделено два типа поведения растворенных компонентов: консервативное и неконсервативное. При консервативном поведении концентрации компонентов линейно зависят от величины хлорности (солености), как это должно быть при простом смешении двух водных масс (речной и морской), не осложненном процессами, протекающими в водной толще или на границах вода–воздух и вода–дно. При неконсервативном поведении линия фактического распределения концентраций располагается либо выше, либо ниже линии консервативного смешения, что интерпретируется как следствие тех или иных процессов, приводящих к поступлению или удалению компонентов из водной среды. При этом, как правило, не принимается во внимание, что для консервативных компонентов линейная зависимость строго соблюдается только при смешении двух водных масс, тогда как в случае смешения более двух типов вод она нарушается. Также обычно не учитывается то обстоятельство, что при высоких абсолютных концентрациях компонентов процессы, вызывающие их поступление или удаление, могут не обнаруживаться, если соответствующие изменения концентраций меньше точности измерений. Тогда распределение компонентов в зоне смешения речных и морских вод формально соответствует консервативному, несмотря на присутствие “источников” или “стоков”. Данный тип поведения назван автором квазиконсервативным²¹.

К процессам, приводящим к неконсервативному распределению растворенных компонентов, относят осаждение и растворение твердых фаз, соосаждение, сорбцию и десорбцию, комплексообразование, коагуляцию и флокуляцию, продукцию и деструкцию органического вещества, а также различные виды массопереноса на границах водной толщи с атмосферой и донными отложениями. Идентификация этих действующих одновременно процессов на основе натуральных наблюдений затруднена и носит, как правило, предположительный характер. Альтернативный подход к выяснению механизмов трансформации химического состава материкового стока в зоне смешения речных и морских вод заключается в экспериментальном моделировании отдельных процессов, что позволяет избежать неопределенностей, возникающих при интерпретации натуральных наблюдений.

В устьевых областях рек с давних времен ведется активная хозяйственная деятельность, усиление которой способствует развитию критических изменений экологического состояния водной среды. Предотвращение негативных измене-

²¹ Савенко А.В. Геохимия стронция, фтора и бора в зоне смешения речных и морских вод. М.: ГЕОС, 2003. 170 с.

ний водных экосистем возможно только при использовании научно обоснованных технологий управления состоянием водных объектов, базирующихся на знании законов их устройства и функционирования. Поэтому как с научной, так и с прикладной точки зрения *выяснение физико-химических механизмов процессов, контролирующих миграцию веществ на геохимическом барьере река–море, представляет фундаментальную научную проблему.*

Постановка задачи. Сорбционно-десорбционные процессы относятся к наиболее важным факторам, контролирующим трансформацию стока растворенных микроэлементов на геохимическом барьере река–море и формирующим эколого-геохимическое состояние водной среды. Например, усиление загрязненности речных вод ведет к возникновению опасных гидрохимических аномалий в зоне смешения речных и морских вод, обусловленных десорбцией многих особо токсичных веществ (тяжелых металлов, долгоживущих искусственных радионуклидов и др.) в результате резкого снижения коэффициентов сорбционного распределения при увеличении минерализации вод.

Количественная характеристика сорбционно-десорбционных процессов на геохимическом барьере река–море составила содержание *следующих задач*, решавшихся нами методом экспериментального моделирования:

1) количественная оценка вклада сорбционно-десорбционных процессов в трансформацию материкового стока растворенных форм главных катионов (Na, K, Mg, Ca), аммония и микроэлементов (Cs, Ba, Mn, Co, Ni, Cd, Tl, Pb);

2) количественная оценка вклада сорбционно-десорбционных процессов в трансформацию материкового стока растворенных форм анионогенных элементов (B, F);

3) количественная оценка влияния явлений комплексообразования на трансформацию материкового стока растворенных форм ртути и урана.

Методика экспериментов. Для изучения сорбционно-десорбционной трансформации материкового стока главных катионов, аммония и микроэлементов автором была разработана²² и применена²³ оригинальная методика, позволяю-

²² Савенко А.В. Трансформация стока ионов аммония в зоне смешения речных и морских вод под влиянием сорбционно-десорбционных процессов // Сб. трудов VIII Международн. научно-практич. конф. “Экологические проблемы. Взгляд в будущее”. 8–11 сентября 2017 г. Ростов-на-Дону: Изд-во ЮФУ, 2017. С. 360–362.

²³ Савенко А.В. Роль процессов десорбции в трансформации стока растворенного бария в зоне смешения речных и морских вод (по данным экспериментального моделирования) // Докл. Акад. наук. 2019. Т. 487. № 5. С. 551–553; Савенко А.В., Савенко В.С. Химическая трансформация поглощенного комплекса материкового стока твердых веществ на геохимическом барьере река–море (по данным экспериментального моделирования) // Геохимия. 2020. Т. 65. № 1. С. 101–104; Савенко А.В., Савенко В.С., Покровский О.С. Сорбционно-десорбционная трансформация стока растворенных микроэлементов на геохимическом барьере река–море (по данным лабораторного экспериментального моделирования) // Водные ресурсы. 2021. Т. 48. № 2. С. 207–212.

шая максимально снизить влияние побочных факторов при экспериментальном моделировании сорбционно-десорбционных процессов в зоне смешения речных и морских вод, суть которой состоит в следующем. Навеску твердой фазы (терригенного материала) приводят в состояние сорбционного равновесия с пресной водой – аналогом материкового стока, после чего 1/3 отстоявшегося равновесного раствора фильтруют и разделяют на две аликвоты. В первой аликвоте определяют содержание макро- и микроэлементов, которое соответствует исходной равновесной концентрации их растворенных форм в суспензии твердая фаза – пресная вода. Ко второй аликвоте добавляют искусственную морскую воду с соленостью 105‰²⁴ в количестве 1/2 от ее объема. Полученный раствор “А” имеет соленость 35‰, и его состав отражает не связанный с сорбцией–десорбцией интегральный результат химической трансформации материкового стока растворенных веществ, например, при коагуляции и флокуляции. К оставшейся равновесной суспензии, из которой была изъята 1/3 жидкой фазы, добавляют соответствующее количество 105‰ искусственной морской воды и при непрерывном перемешивании в присутствии воздуха приводят систему в состояние сорбционного равновесия. Соленость полученного раствора “Б” равна 35‰, а его состав обусловлен как изменением состава материкового стока растворенных веществ, так и трансформацией состава поглощенного комплекса. Разность составов растворов “Б” и “А” отражает интегральный баланс сорбционно-десорбционной трансформации поглощенного комплекса твердых веществ материкового стока.

В пластиковые емкости помещали по 15 г воздушно сухих осадков (пресноводных донных отложений, относительная распространенность глинистых минералов в которых близка к таковой во взвешенном веществе рек мира) и добавляли туда по 150 мл отфильтрованной воды из Можайского водохранилища, содержавшей 0.43, 0.05, 0.61 и 1.50 мг-экв/л натрия, калия, магния и кальция, а также 0.12, 0.28 и 2.05 мг-экв/л хлоридов, сульфатов и гидрокарбонатов. Суспензии в течение 8 часов барботировали воздухом и 16 часов выдерживали без перемешивания для осаждения тонкодисперсной взвеси. Этого времени было достаточно для установления сорбционного равновесия между водой и пресноводными отложениями. Далее из каждой пластиковой емкости отбирали по 50 мл отстоявшегося раствора и отфильтровывали его через мембранный фильтр 0.22 мкм. К 40 мл фильтрата добавляли 20 мл 105‰ искусственной морской во-

²⁴ Для приготовления 105‰ морской воды берут трехкратные количества солей, содержащихся в нормальной 35‰ морской воде, за вычетом масс солей, содержащихся в двукратном объеме используемой в эксперименте пресной воды. При смешении одного объема 105‰ морской воды и двух объемов пресной воды состав смешанного раствора соответствует морской воде с соленостью 35‰.

ды, содержащей 1436.7, 31.3, 326.9 и 61.6 мг-экв/л натрия, калия, магния и кальция, а также 1683.4 и 173.2 мг-экв/л хлоридов и сульфатов, чтобы при ее смешении с водой из Можайского водохранилища в пропорции 1 : 2 состав соответствовал нормальной морской воде с соленостью 35‰. Полученные растворы “А” еще раз фильтровали через мембранный фильтр 0.22 мкм в два полипропиленовых флакона каждый: 1) без консервации для определения катионов основного солевого состава и аммония и 2) с предварительно внесенными аликвотами 5 N азотной кислоты марки ос.ч. (0.25 мл на 10 мл раствора) для анализа содержания микроэлементов. К оставшимся 100 мл воды из Можайского водохранилища с 15 г осадков добавляли по 50 мл 105‰ морской воды и при непрерывном барботаже воздухом (также ~8 часов) доводили суспензии до равновесного состояния. Полученные растворы “Б” аналогично растворам “А” отфильтровывали через мембранный фильтр 0.22 мкм в полипропиленовые флаконы без консервации и с консервацией 5 N азотной кислотой.

В экспериментах по моделированию сорбционно-десорбционной трансформации материкового стока бора и фтора на геохимическом барьере река–море использовали образцы каолинитовой, монтмориллонитовой и полиминеральной гжельской глин, минералогический состав последней из которых близок к среднему составу взвешенного вещества рек мира. Поскольку содержание бора в морской воде в 450 раз ниже, чем в речном стоке, для интегральной оценки его сорбционной иммобилизации выполняли эксперименты только с нормальной морской водой. В конические колбы с навесками глин (0.1–2 г) добавляли по 200 мл морской воды с соленостью 35‰, содержащей 4.50 мг В/л. В течение 2 мес. пробы интенсивно перемешивали при установлении равновесия за 5–7 суток, после чего отфильтровывали. Различие концентраций фтора в речном стоке и морской воде не так велико (13 раз), поэтому эксперименты проводили как с морской, так и с речной московской водой при массовом отношении твердая фаза : раствор 1 : 100 и переменном содержании фтора (1.4–6.7 мг/л). Продолжительность опытов составляла 1.5 мес. при достижении сорбционного равновесия через 6–7 суток.

Ртуть образует прочные хлоридные и бромидные комплексы, которые могут существенно влиять на процессы сорбции–десорбции в зоне смешения речных и морских вод. В опытах использовали каолинитовую, монтмориллонитовую и гидрослюдистую глины, а также синтезированные в лаборатории диоксид марганца и оксигидроксид железа (III). В стеклянные колбы вносили по 0.2 г твердой фазы и 100 мл московской воды, содержащей 50 мкг Hg/л. После ус-

тановления сорбционного равновесия через 5 суток в емкости добавляли переменные количества дистиллированной и 70‰ искусственной морской воды общим объемом 100 мл. Соленость растворов в каждой серии экспериментов изменялась от 0.17 до 35‰, количество введенной ртути соответствовало концентрации 25 мкг/л. В течение 3 суток суспензии интенсивно перемешивали, после чего отфильтровывали для анализа.

Экспериментальное изучение сорбционно-десорбционной трансформации стока урана на геохимическом барьере река–море проводили с каолинитовой, монтмориллонитовой и полиминеральной гжельской глинами. Для приготовления растворов переменной солености нормальную морскую воду в разных пропорциях смешивали с водой из р. Москвы, использованной в опытах с фтором и ртутью. Доля морской воды в смесях изменялась от 0 до 100%. В одной части экспериментов величина рН москворецкой воды находилась в интервале 7.9–8.0, в другой – была повышена до 8.4–8.5 добавлением раствора $\text{NaHCO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$. Для каждого образца глин было выполнено по три серии экспериментов с концентрациями урана (VI) в речной и морской воде 2, 4 и 6 мкМ, отдельно для речной воды с нормальным и повышенным рН. Отношение твердая фаза : раствор в опытах с каолинитовой и полиминеральной гжельской глинами было равным 1 : 200; в опытах с монтмориллонитовой глиной в связи с ее сильным влиянием на кислотность растворов – 1 : 1000. Параллельно были поставлены серии холостых опытов, в которых растворы смешивали в тех же пропорциях, но без добавления глин. Время экспозиции составляло 2 мес. при перемешивании.

Результаты и обсуждение. Сорбционно-десорбционная трансформация материкового стока главных катионов на геохимическом барьере река–море. Систематизация и обобщение данных натуральных наблюдений показали, что на геохимическом барьере река–море состав поглощенного комплекса терригенного материала претерпевает резкие изменения: ~80% обменного кальция замещается натрием и в меньшей степени калием и магнием из морской воды (табл. 2).

Таблица 2. Изменение состава поглощенного комплекса терригенного материала при его взаимодействии с морской водой по данным натуральных наблюдений, %-экв²⁵

Материал	Na	K	Mg	Ca
Твердые вещества материкового стока	3.6	4.0	17.6	74.8
Донные отложения Мирового океана	43.8	15.2	26.5	14.5
Баланс ионов при взаимодействии терригенного материала с морской водой	–40.2	–11.2	–8.9	60.3

²⁵ Савенко А.В., Савенко В.С. Поглощенный комплекс твердых веществ речного стока и его роль в геохимическом балансе океана // Литология и полез. ископаемые. 2016. № 1. С. 16–41.

Результаты наших экспериментов подтвердили этот вывод и позволили количественно оценить ионообменный баланс главных катионов при смене пресноводной среды на морскую (табл. 3). Поступление кальция в океан увеличивается на 8.3–8.7%, тогда как сток остальных катионов снижается: натрия – на 14.0–14.6%, калия – на 22.2–23.3%, магния – на 3.0–3.2%.

Таблица 3. Ионообменный баланс главных катионов на геохимическом барьере река–море²⁶

Ион	Поступление в океан, млн т/год			Вклад ионного обмена в поступление в океан (% от выноса с речным стоком)*
	речной сток	ионный обмен в поглощенном комплексе твердых веществ материкового стока*	поступление с поправкой на ионный обмен*	
Na	300	41.9	258.1	14.0
		43.9	256.1	14.6
K	58	12.9	45.1	22.2
		13.5	44.5	23.3
Mg	152	4.6	147.4	3.0
		4.8	147.2	3.2
Ca	613	50.7	663.7	8.3
		53.1	666.1	8.7

* В числителе и знаменателе приведены значения, рассчитанные для материкового стока твердых веществ, равного соответственно 15.0 и 15.7 млрд т/год.

Сорбционно-десорбционная трансформация материкового стока аммония и микроэлементов (Cs, Ba, Mn, Co, Ni, Cd, Tl, Pb) на геохимическом барьере река–море. Для всех указанных микроэлементов измеренные концентрации растворенных форм как в пресной, так и в морской воде существенно ниже таковых в равновесии с наименее растворимыми твердыми фазами. Поэтому процессы осаждения–растворения твердых фаз не участвуют в химической трансформации их стока в зоне смешения речных и морских вод, и на первый план выходят биогеохимические процессы и процессы сорбции–десорбции.

Согласно экспериментальным данным, при проникновении пресноводного терригенного материала в морскую среду происходит десорбция аммония, бария, марганца, кобальта, никеля, кадмия и таллия

$$\text{Mn (93.5)} > \text{Ba (13.0)} \gg \text{Ni (0.085)} \approx \text{Co (0.086)} \gg \text{Tl (0.0026)}$$

и сорбция цезия и свинца

$$\text{Pb (-0.020)} > \text{Cs (-0.0008)}$$

(в скобках указаны средние величины десорбции (+) или сорбции (-) в мкг/г). По

²⁶ Savenko A.V., Savenko V.S. Adsorbed chemical elements of river runoff of solids and their role in the transformation of dissolved matter runoff into the ocean // Minerals. 2022. V. 12. № 4, 445.

абсолютным величинам эффект сорбционно-десорбционных процессов в первом приближении пропорционален относительной распространенности микроэлементов и усиливается при переходе от грубозернистых осадков к тонкозернистым.

По результатам экспериментов были сделаны приближенные оценки сорбционно-десорбционной трансформации стока аммония и микроэлементов на геохимическом барьере река–море. Путем умножения наиболее вероятной массы материкового стока твердых веществ, равной 15.0–15.7 млрд т/год, на средние значения удельной десорбции (сорбции) компонентов были вычислены количества последних, которые переходят в раствор или удаляются из него в результате протекания сорбционно-десорбционных процессов в зоне смешения речных и морских вод, а затем рассчитан вклад ионного обмена в поступление изученных компонентов в океан в % от их выноса с речным стоком (табл. 4).

Таблица 4. Поступление растворенных форм аммония и микроэлементов с речным стоком в океан с учетом сорбционно-десорбционных процессов на геохимическом барьере река–море²⁵

Ион	Концентрация в речном стоке, мкг/л	Поступление в океан, тыс. т/год			Вклад ионного обмена в поступление в океан (% от выноса с речным стоком)*
		речной сток	ионный обмен в поглощенном комплексе твердых веществ материкового стока*	поступление с поправкой на ионный обмен*	
N-NH ₄	14	584	4.5	588.5	0.8
			4.7	588.7	
Cs	0.011	0.46	0.012	0.448	2.6
			0.013	0.447	2.8
Ba	23	959	195	1154	20.3
			204	1163	21.3
Mn	34	1420	1400	2820	98.6
			1470	2890	103.5
Co	0.15	6.26	1.29	7.55	20.6
			1.35	7.61	21.6
Ni	0.80	33.4	1.28	34.68	3.8
			1.33	34.73	4.0
Cd	0.08	3.34	0.52	3.86	15.6
			0.55	3.89	16.5
Tl	(0.02)	0.83	0.039	0.869	4.7
			0.041	0.871	4.9
Pb	0.079	3.29	0.30	2.99	9.1
			0.31	2.98	9.4

* В числителе и знаменателе приведены значения, рассчитанные для материкового стока твердых веществ, равного соответственно 15.0 и 15.7 млрд т/год.

Сорбционно-десорбционные процессы в зоне смешения речных и морских вод приводят к существенной трансформации материкового стока раство-

ренных микроэлементов в океан. Десорбция марганца, кобальта, никеля, кадмия, таллия, бария и аммония составляет соответственно 99–104, 21–22, 4, 16, 5, 20–21 и 0.8% выноса растворенных форм этих элементов без учета трансформации на геохимическом барьере река–море. Сорбционное удаление из раствора свинца и цезия снижает глобальный сток их растворенных форм на 9 и 3%.

Сорбционно-десорбционная трансформация материкового стока бора на геохимическом барьере река–море. Вычисленная по данным экспериментов удельная сорбция бора из морской воды на каолининовой, монтмориллонитовой и полиминеральной гжельской глинах (соответственно 40 ± 6 , 101 ± 16 и 22 ± 6 мг/кг) позволяет определить величину сорбционного удаления бора при взаимодействии пресноводного терригенного материала с морской водой. Относительная распространенность глинистых минералов в гжельской глине близка к средним значениям для речных взвесей, но суммарное количество глинистых минералов в ней (53%) несколько ниже, чем в глобальном стоке твердых веществ (67%). Это различие легко учесть введением поправочного коэффициента, равного отношению массовых долей пелитовой фракции в гжельской глине и речных взвесах ($k_{\text{clay}} = 1.26$). После умножения удельной сорбции бора гжельской глиной (22 мг/кг) на поправочный коэффициент k_{clay} поглощение бора терригенным материалом из морской воды составит 28 мг/кг. Приняв количество твердых веществ, выносимых в океан с материков, равным 15.0–15.7 млрд т/год, получим, что в результате сорбции на твердых веществах материкового стока из вод океана ежегодно удаляется 420–440 тыс. т бора. Сорбция бора монтмориллонитовой глиной примерно в 5 раз выше по сравнению с гжельской глиной. Поскольку в речных взвесах содержится в среднем 3% монтмориллонита, то с учетом его вклада уточненная величина сорбционного поглощения бора на геохимическом барьере река–море повысится до 453–474 тыс. т/год, что обеспечивает удаление >60% всего поступающего в океан растворенного бора.

Сорбционно-десорбционная трансформация материкового стока фтора на геохимическом барьере река–море. Экспериментальные данные по сорбции фтора из речной и морской воды на глинах описываются изотермой Лэнгмюра:

$$\Gamma_{\text{F}} = \Gamma_{\infty(\text{F})} \frac{K_{\text{F}}[\text{F}]}{1 + K_{\text{F}}[\text{F}]}, \quad (9)$$

где Γ_{F} и $\Gamma_{\infty(\text{F})}$ – удельная и максимальная удельная сорбция фтора, мг/кг; $[\text{F}]$ – концентрация фтора в равновесном с глинами растворе, мг/л; K_{F} – константа сорбционного равновесия. Значения параметров уравнения (9) приведены в табл. 5.

Таблица 5. Значения параметров уравнения (9) для сорбции фтора на глинах

Глина	рН		$\Gamma_{\infty(F)}$, мг/кг		K_F	
	речная вода	морская вода	речная вода	морская вода	речная вода	морская вода
Каолинитовая	8.30	7.94	125	42.4	0.214	2.79
Монтмориллонитовая	7.43	7.95	909	877	0.172	2.64
Полиминеральная гжельская	8.43	7.91	105	80.0	0.130	0.186

С использованием полученных значений $\Gamma_{\infty(F)}$ и K_F было вычислено количество фтора, которое изымается терригенным материалом при взаимодействии с морской водой. При средней концентрации фтора в речном стоке 0.100 мг/л его удельная сорбция на каолинитовой, монтмориллонитовой и гжельской глинах составляет 2.6, 15.4 и 1.4 мг/кг. В морской воде, содержащей 1.30 мг F/л, сорбция фтора этими глинами возрастает до 33.2, 679 и 15.6 мг/кг. Разность величин удельной сорбции фтора на каолинитовой, монтмориллонитовой и гжельской глинах из морской и речной воды равна соответственно 30.6, 664 и 14.2 мг/кг. Согласно допущениям, принятым для экспериментов с бором, количество фтора, которое удаляется из океана в результате сорбции на терригенном материале твердого речного стока, оценивается в 268–281 тыс. т/год без учета вклада монтмориллонита и в 559–578 тыс. т/год при его учете. Это составляет 6–14% поступления растворенного фтора с речным стоком, равного 4.17 млн т/год.

Сорбционно-десорбционная трансформация материкового стока ртути на геохимическом барьере река–море. В речных водах ~50% ртути адсорбировано на взвесах, при проникновении которых в морскую среду значительная ее часть может переходить в раствор благодаря образованию прочных галогенидных комплексов. Это предположение было подтверждено экспериментально (рис. 7). При увеличении солёности наблюдается возрастание равновесных концентраций ртути в растворе, что в условиях экспериментов могло быть связано только с ее десорбцией (D_{Hg} , %), рассчитанной по разности удельной сорбции из речной воды ($\Gamma_{Hg(r)}$) и из смесей речной и морской воды разной солёности ($\Gamma_{Hg(s)}$):

$$D_{Hg} = 100(\Gamma_{Hg(r)} - \Gamma_{Hg(s)})/\Gamma_{Hg(r)}. \quad (10)$$

Для природных глин десорбция ртути с ростом солёности от 3.5 до 35‰ усиливается более чем в 2 раза. Для оксигидроксида железа (III) и диоксида марганца в интервале солёности 15–20‰ десорбция ртути достигает максимума, а при дальнейшем осолонении немного снижается. В целом при контакте речных взвесей с морской водой в растворенное состояние переходит до 50–70% сорбированной на них ртути. В силу этого десорбция является одним из главных факторов, контролирующих миграцию ртути в устьевых областях рек.

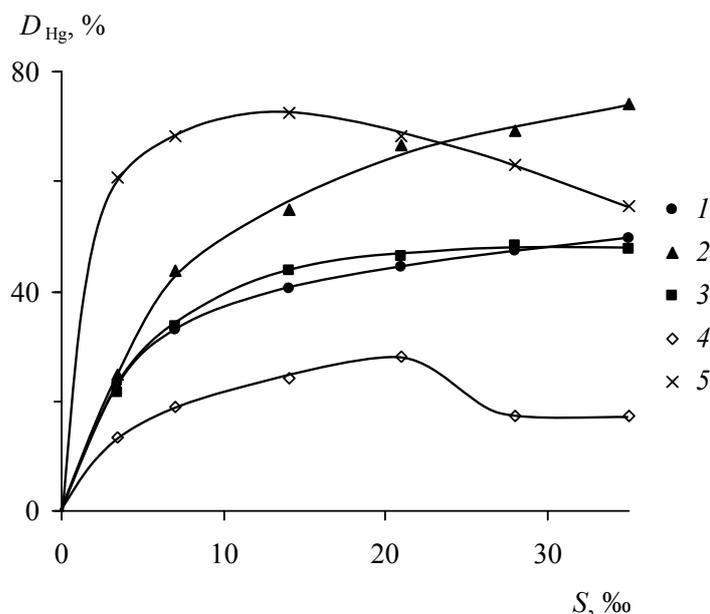


Рис. 7. Зависимость десорбции ртути с различных твердых фаз от солености смесей речной и морской воды

1 – каолинистая глина, 2 – монтмориллонитовая глина, 3 – гидрослюдистая глина, 4 – оксигидроксид железа (III), 5 – диоксид марганца

Сорбционно-десорбционная трансформация материкового стока урана на геохимическом барьере река–море. В большинстве устьев рек мира поведение растворенного урана консервативно, но в ряде случаев отмечалось его дополнительное удаление или поступление. На распределение урана в зоне смешения речных и морских вод могут влиять прочные карбонатные комплексы, образуемые уранил-ионами.

По осредненным для опытов с разным содержанием урана значениям коэффициента распределения $K_{d(U)}^{ср}$ была вычислена удельная сорбция урана в гипотетической зоне смешения глобального материкового стока с морской водой:

$$\Gamma'_{U(r,S)} = K_{d(U)}^{ср} [U(VI)]_{конс}, \quad (11)$$

где $[U(VI)]_{конс}$ – расчетная концентрация урана при условии консервативного смешения речного стока и морской воды. Затем по разности удельной сорбции урана из вод с переменной соленостью и речной воды $\Delta\Gamma_U = \Gamma_{U(S)} - \Gamma_{U(r)}$ была сделана оценка результирующего влияния сорбционно-десорбционных процессов на трансформацию стока растворенного урана на геохимическом барьере река–море (рис. 8), согласно которой сорбционное удаление урана достигает на морской границе зоны смешения 0.08–0.09, 1.9–2.9 и 0.13–0.17 нмоль/г для каолинистой, монтмориллонитовой и полиминеральной гжельской глин. Расчеты, выполненные по такой же схеме, как для бора и фтора, дают величину сорбционного удаления урана из морской воды пресноводным терригенным материалом,

равную 770–1100 т/год, что составляет всего 5–7% его выноса в океан речными водами. Серьезным препятствием для миграции урана служат, по-видимому, только устья рек с обилием разлагающейся органики, способствующей восстановлению подвижного шестивалентного урана до четырехвалентного состояния.

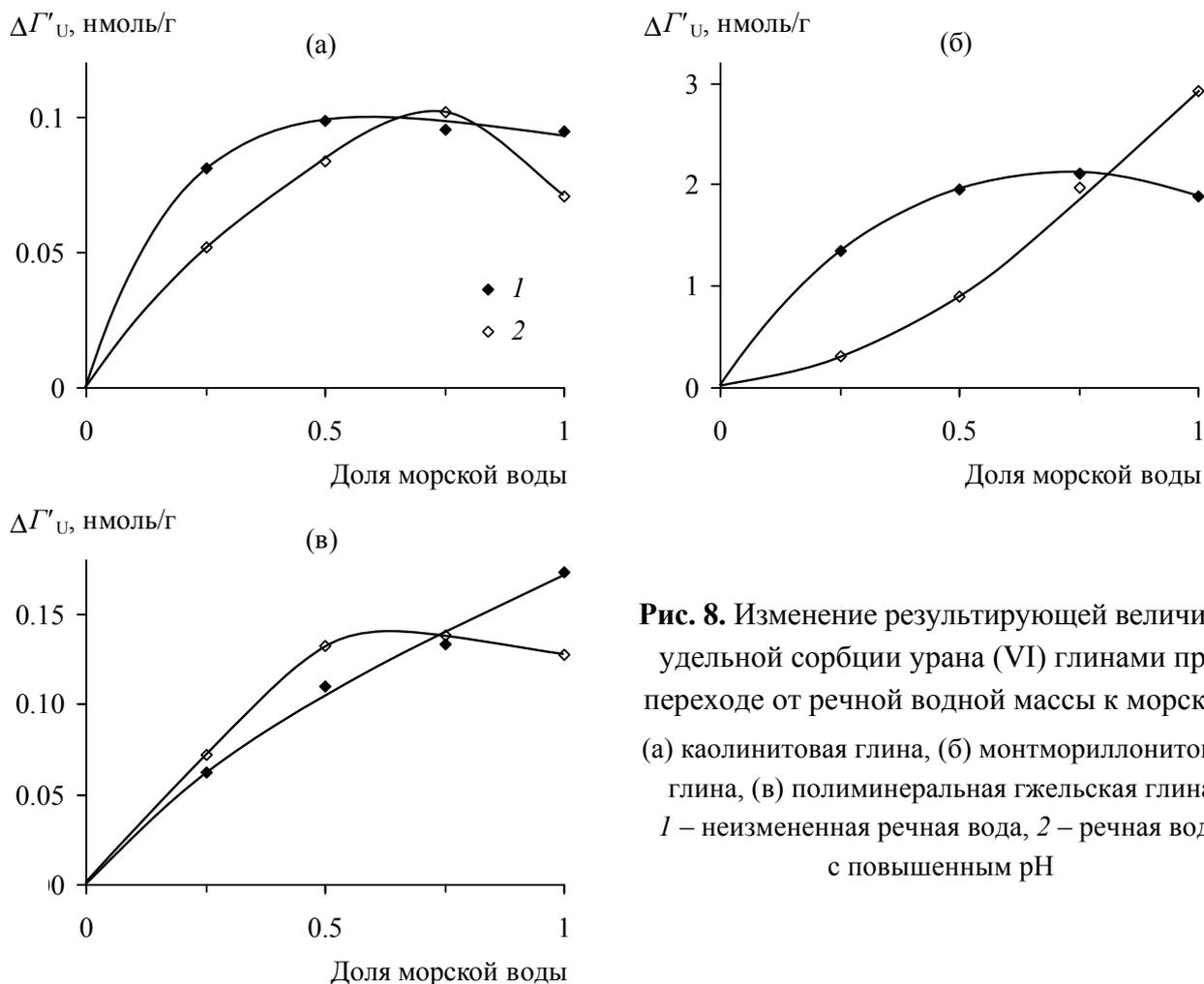


Рис. 8. Изменение результирующей величины удельной сорбции урана (VI) глинами при переходе от речной водной массы к морской (а) каолинистая глина, (б) монтмориллонитовая глина, (в) полиминеральная гжельская глина 1 – неизменная речная вода, 2 – речная вода с повышенным pH

Глава 5. Геохимический барьер зон смешения вод кислых вулканических водотоков с морской водой

Формулировка проблемы. Характерной чертой наземного вулканизма является выделение больших количеств кислых газов (HCl , HF , SO_2), которые в силу хорошей растворимости в воде создают высокую кислотность значительной части термальных источников и расположенных вблизи вулканов поверхностных водотоков. Кислые вулканические воды химически весьма агрессивны и при взаимодействии с твердыми продуктами вулканизма выщелачивают макро- и микроэлементы, составляющие основную массу растворенных в них веществ. В процессе выщелачивания, а также вследствие смешения с пресными поверхностными водами атмосферного генезиса происходит нейтрализация кислых вулканических вод, сопровождающаяся осаждением гидроксидов железа (III) и

алюминия. Если нейтрализация на суше не завершается, в прибрежных акваториях возникает кислотно-основной геохимический барьер, где процесс нейтрализации продолжается за счет щелочного резерва морской воды.

Основной геохимический процесс, протекающий в зонах смешения кислых вулканических и морских вод, – осаждение гидроксидов железа (III) и алюминия, которое пространственно разделено вследствие разной величины рН их образования. С ними могут селективно соосаждаться биогенные элементы (фосфор и кремний) и многие редкие и рассеянные микроэлементы. Результатом этого процесса становится фазовая дифференциация хомогенного осадочного материала, механизмы и закономерности которой во многом остаются неясными.

Фундаментальная научная проблема состоит в выяснении закономерностей и количественной характеристике миграции химических элементов на кислотно-основном геохимическом барьере зон смешения вод кислых вулканических водотоков и морской воды с оценкой влияния этого процесса на смежные акватории морей и океанов. Решение этой проблемы, помимо научного значения, имеет важный прикладной аспект, связанный с прогнозом и оценкой биологической продуктивности и эколого-токсикологического состояния прибрежных морских акваторий в районах активного наземного вулканизма.

Постановка задачи. Имеющаяся информация о миграции химических элементов в зонах смешения кислых вулканических вод с морской водой позволяет установить лишь условия осаждения основных хомогенных фаз – гидроксидов железа (III) и алюминия. Сведения о поведении других компонентов, прежде всего биогенных элементов и микроэлементов, крайне ограничены и нуждаются в расширении, достаточном для выявления на количественном уровне закономерностей фазового фракционирования миграционных потоков, связанного с изменением соотношений их растворенных и взвешенных форм при смешении кислых вулканических и морских вод. ***Задача настоящего исследования состояла в экспериментальном определении закономерностей и количественных характеристик фазового фракционирования различных химических элементов в процессе нейтрализации кислых вулканических вод морской водой, сопровождающемся осаждением твердых фаз гидроксидов железа и алюминия.***

Методика экспериментов. Для выяснения роли гидроксидов железа и алюминия в удалении растворенного кремния при смешении кислых вулканических вод с морской водой были проведены эксперименты с использованием раствора, моделирующего состав кислых вод р. Юрьева (о. Парамушир, Курилы) в трех модификациях, содержащих растворенные железо и алюминий по

отдельности и совместно. При изучении фазового фракционирования фосфора, помимо модельного раствора, имитирующего воды р. Юрьева, использовали модельный раствор, соответствующий составу р. Грязной (о. Итуруп, Курилы) и также содержащий только растворенное железо, только растворенный алюминий или железо и алюминий совместно. Аликвоты модельных растворов в различных пропорциях смешивали с морской водой с соленостью 35‰, через сутки образовавшийся осадок гидроксидов железа и алюминия отфильтровывали и анализировали полученный фильтрат.

При обработке экспериментальных данных доли элементов во взвешенном состоянии $\alpha_{i(\text{взв})}$ оценивали по степени их удаления из раствора:

$$\alpha_{i(\text{взв})} = \frac{C_{i(\text{взв})}}{C_{i(\text{общ})}} = \frac{C_{i(\text{конс})} - C_{i(\text{раств})}}{C_{i(\text{конс})}}, \quad (12)$$

где $C_{i(\text{общ})}$, $C_{i(\text{взв})}$ и $C_{i(\text{раств})}$ – общая концентрация элемента i и концентрации его взвешенных и растворенных форм; $C_{i(\text{конс})}$ – расчетная концентрация элемента i в растворе по модели консервативного смешения, причем $C_{i(\text{общ})} = C_{i(\text{конс})}$.

В экспериментах по изучению фазового фракционирования микроэлементов использовали искусственную бескарбонатную морскую воду с соленостью ~35‰ и модельный раствор, имитирующий состав вод р. Юрьева. В 1 л модельного раствора вводили небольшие алиquotы стандартных растворов элементов с концентрациями 100 мкг/мл: Co, Cd, Y, p.з.э., Tl, V, As, Sb, U – по 0.1 мл; Ni – 0.35 мл, Cu – 0.60 мл, Zn – 8.0 мл, Pb – 0.30 мл, Ga – 0.88 мл. Более низкое по сравнению с природным уровнем содержание мышьяка имело целью облегчить сравнение поведения близких по химическим и геохимическим свойствам мышьяка и сурьмы. Одинаковые концентрации редкоземельных элементов также были созданы для удобства выявления возможных различий их поведения. После добавления микроэлементов модельный раствор выдерживали при комнатной температуре в течение 4 мес., после чего его фильтровали.

В колбы с широким горлом вносили разные объемы (от 40 до 490 мл) морской воды с соленостью 35‰, лишенной бикарбонатов, и добавляли по 10 мл модельного раствора “р. Юрьева”. Затем при интенсивном барботаже вводили 1.7–6.5 мл 0.2 М NaHCO₃, сразу после чего начиналось образование осадка гидроксидов. Через сутки осадок взмучивали и при поддержании постоянной концентрации взвеси отфильтровывали 5–50 мл раствора через мембранный фильтр 0.45 мкм так, чтобы во всех пробах на фильтре осталось примерно одинаковое количество осадка. Фильтрат помещали в полипропиленовые флаконы с пред-

варительно внесенными туда аликвотами HNO_3 1 : 4 (0.25 мл на 8 мл пробы). Затем насадку с фильтром промывали дистиллированной водой, и осадок растворяли фильтрацией 20 мл HNO_3 1 : 4 в полипропиленовые флаконы. Объемы морской воды, модельного раствора “р. Юрьева”, раствора бикарбоната натрия и суспензий хемогенной взвеси для каждого из экспериментов, а также значения рН, измеренные в оставшихся после фильтрации пробах, приведены в табл. 6.

Таблица 6. Условия экспериментов по моделированию процесса смешения вод р. Юрьева с морской водой

Номер эксперимента	Объем смешанных растворов $V_{\text{общ}}$, мл			рН конечный (после смешения)	Объем взмученной суспензии, взятой для химического анализа
	35‰ бескарбонатная морская вода	модельный раствор “р. Юрьева”	0.2 М NaHCO_3		
I	40	10	1.7	3.37	5.0
I'	40	10	3.8	7.63	5.0
II	90	10	1.7	3.73	10.0
II'	90	10	4.1	7.53	10.0
III	240	10	1.7	4.17	25.0
III'	240	10	5.0	7.77	25.0
IV	490	10	1.7	4.65	50.0
IV'	490	10	6.5	7.66	50.0

Несмотря на то, что перед растворением в азотной кислоте осадок гидроксидов промывали дистиллированной водой, в нем могли сохраниться окклюдируемые растворимые компоненты. Поскольку натрий на гидроксидах железа и алюминия сорбируется слабо, его содержание в твердой фазе гидроксидов можно считать показателем количества окклюдируемого раствора. Основываясь на этом допущении, концентрации микроэлементов во взвешенном состоянии $C_{i(\text{взв})}$ рассчитывали с поправкой на их содержание в окклюдируемом растворе:

$$C_{i(\text{взв})} = C_{i(\text{взв})}^{\text{измер}} - C_{i(\text{оккл})} = C_{i(\text{взв})}^{\text{измер}} - \left(\frac{C_{i(\text{раств})}}{C_{\text{Na}(\text{раств})}} \right) C_{\text{Na}(\text{взв})}^{\text{измер}}, \quad (13)$$

где $C_{i(\text{взв})}^{\text{измер}}$ – измеренная концентрация элемента i во взвеси; $C_{i(\text{оккл})}$ – концентрация элемента i во взвеси, связанная с присутствием в осадках гидроксидов железа и алюминия окклюдируемого раствора; $C_{i(\text{раств})}$ и $C_{\text{Na}(\text{раств})}$ – концентрации элемента i и натрия в растворе; $C_{\text{Na}(\text{взв})}^{\text{измер}}$ – измеренная концентрация натрия во взвеси.

Результаты и обсуждение. Фазовое фракционирование кремния. При небольших разбавлениях модельного раствора и низких значениях рН взвешен-

ные формы кремния, железа и алюминия не образуются. Осаждение гидроксидов железа начинается при $\text{pH} \geq 2.75\text{--}3.00$, гидроксидов алюминия – при $\text{pH} \geq 3.75\text{--}4.25$. В области осаждения гидроксидов железа и алюминия доля взвешенного кремния во всех сериях экспериментов плавно увеличивается при снижении кислотности среды примерно до $\text{pH} = 7.5$, после чего резко уменьшается, достигая при $\text{pH} = 8.1$ половины своего максимального значения. Гидроксид алюминия более эффективно удаляет кремний из раствора по сравнению с гидроксидом железа: в интервале $\text{pH} = 7.0\text{--}7.5$ значения $\alpha_{\text{Si(взв)}}$ в опытах с этими фазами составляют в среднем соответственно 40.0 и 7.5%. При совместном действии гидроксидов железа и алюминия доля кремния во взвеси (47.4%) почти точно равна сумме $\alpha_{\text{Si(взв)}}$ при осаждении фаз гидроксидов по отдельности.

Важную информацию можно получить из анализа зависимостей атомных отношений Si/Fe, Si/Al и Si/(Fe+Al) в осадках от величины pH смешиваемых вод (рис. 9). При содержании в модельном растворе только железа отношение Si/Fe в осадке гидроксида уменьшается с 0.10 при $\text{pH} \approx 6.6$ до 0.04 при $\text{pH} = 7.8\text{--}7.9$. Отношение Si/Al в твердой фазе гидроксида алюминия при $\text{pH} = 4.7\text{--}7.9$ примерно постоянно и равно 0.15 ± 0.02 , резко возрастая при дальнейшем снижении кислотности среды до 0.28 при $\text{pH} = 8.1$. При совместном содержании в модельном растворе железа и алюминия зависимость отношения Si/(Fe+Al) в осадке от величины pH аналогична таковой для отношения Si/Al, что обусловлено значительно большей эффективностью иммобилизации кремния на гидроксиде алюминия.

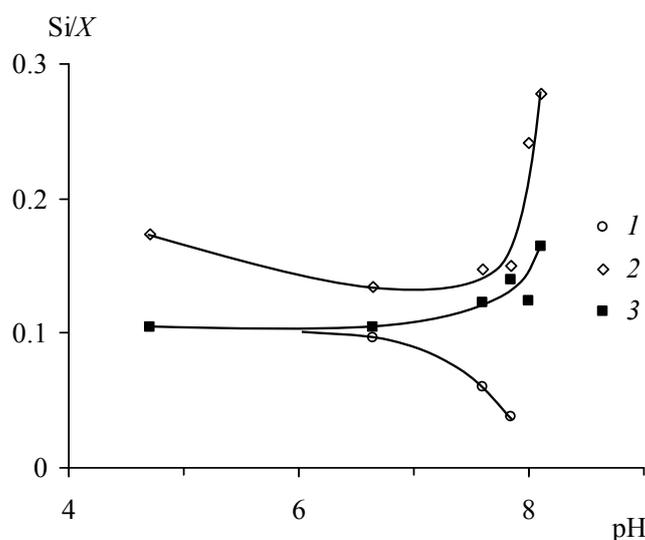


Рис. 9. Зависимости атомных отношений Si/X в осадках гидроксидов железа и алюминия от величины pH смесей кислых вулканических вод с морской водой

X: 1 – Fe, 2 – Al, 3 – Fe+Al

Фазовое фракционирование фосфора. Эксперименты показали, что доля взвешенного фосфора возрастает синхронно переходу во взвешенное состояние железа и алюминия за исключением максимальной степени разбавления модельных растворов 1 : 500, когда фосфор присутствует в избытке относительно фаз-соосадителей. При этом гидроксид железа более интенсивно удаляет фосфор из раствора по сравнению с гидроксидом алюминия. В интервале $\text{pH} = 3.0\text{--}7.0$ отношения P/Fe , P/Al и $\text{P}/(\text{Fe+Al})$ находятся на довольно низком уровне (0.005–0.010), тогда как при увеличении pH с 7.0 до 8.3 они резко повышаются, достигая соответственно 0.14, 0.02 и 0.05. Примечательно, что даже при максимальном разбавлении модельных растворов морской водой признаки достижения предельного насыщения осадков гидроксидов по фосфору отсутствуют (рис. 10). Это означает, что хемогенные гидроксиды алюминия и особенно железа, образующиеся в зонах смешения кислых вулканических и морских вод, при выносе в моря и океаны способны продолжать извлекать растворенные фосфаты из морской воды, снижая биопродукционный потенциал прибрежных и более удаленных акваторий.

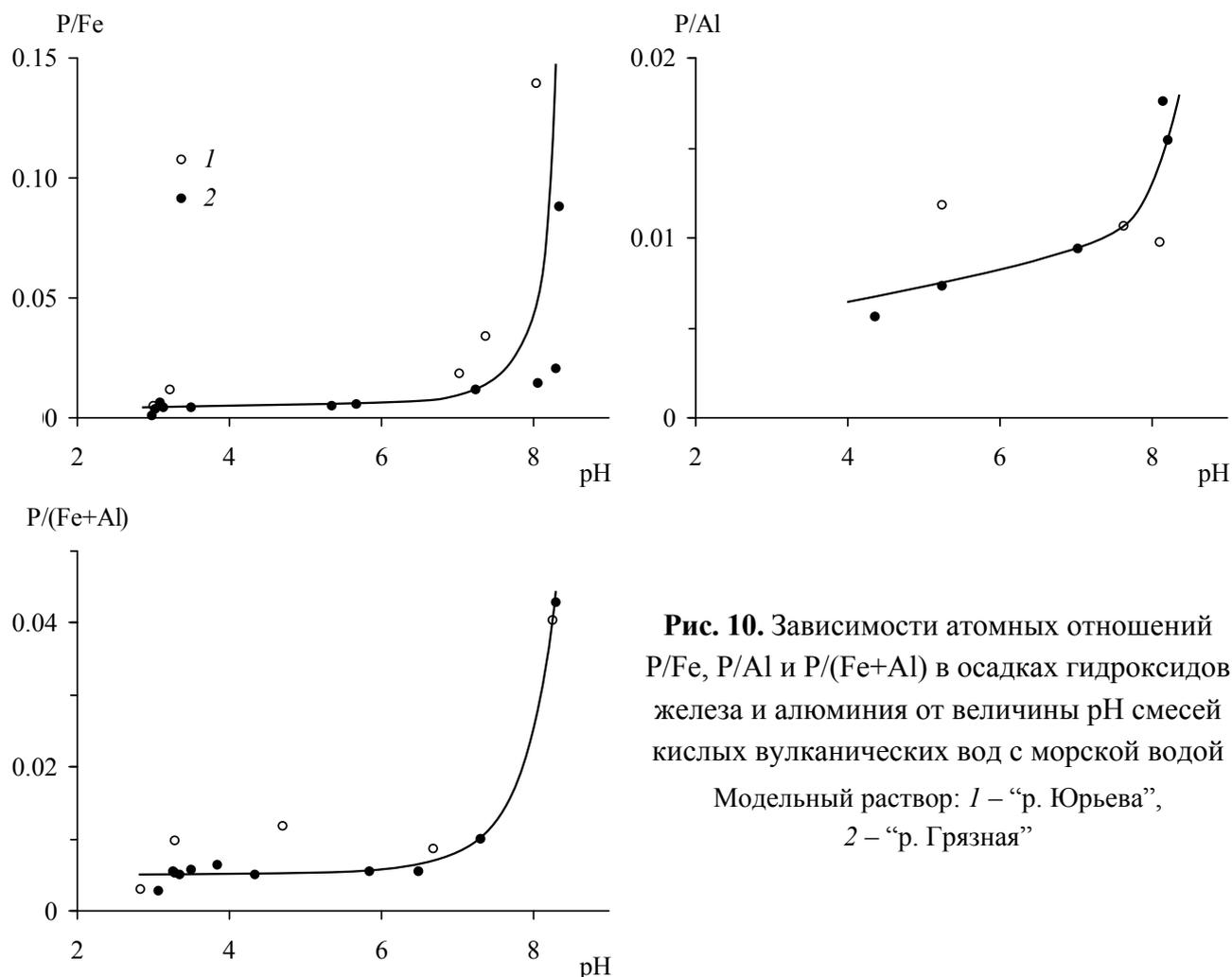


Рис. 10. Зависимости атомных отношений P/Fe , P/Al и $\text{P}/(\text{Fe+Al})$ в осадках гидроксидов железа и алюминия от величины pH смесей кислых вулканических вод с морской водой
Модельный раствор: 1 – “р. Юрьева”,
2 – “р. Грязная”

Фазовое фракционирование микроэлементов. Экспериментальные оценки долей микроэлементов во взвешенном состоянии при разной степени разбавления кислых вулканических вод морской водой при низких и высоких значениях рН приведены в табл. 7.

Таблица 7. Доли микроэлементов во взвешенном состоянии при разной степени разбавления кислых вулканических вод морской водой в опытах с низкими и высокими значениями рН, %

Элемент	рН = 3.37–4.65				рН = 7.53–7.77			
	Номер эксперимента в табл. 6, степень разбавления модельного раствора “р. Юрьева”							
	I, 1 : 5	II, 1 : 10	III, 1 : 25	IV, 1 : 50	I', 1 : 5	II', 1 : 10	III', 1 : 25	IV', 1 : 50
Mn	0.12	0.06	0.04	0.05	0.90	0.54	0.60	0.33
Fe	93.9	96.2	97.2	95.5	98.3	99.8	99.8	99.8
Co	0.58	0.44	0.46	0.46	7.89	3.76	4.35	4.11
Ni	4.13	3.39	2.56	2.85	20.0	10.3	7.72	3.58
Cu	21.2	17.2	8.31	4.83	58.0	48.4	35.2	23.7
Zn	20.0	16.7	10.6	6.52	64.3	57.5	58.1	61.6
Cd	0.26	0.27	0.21	0.19	2.60	2.34	2.17	1.58
Pb	7.52	8.98	9.13	11.5	60.0	53.0	48.7	51.8
Tl	0.20	0.24	0.26	0.29	0.38	0.37	0.38	0.28
Al	1.00	1.68	3.43	7.45	97.3	98.0	95.7	93.5
Ga	92.5	96.2	96.9	92.7	94.8	93.7	87.4	85.2
Y	0.97	0.92	0.91	1.85	97.9	97.0	95.1	92.2
La	0.75	0.96	1.19	0.88	97.2	98.5	97.7	97.7
Ce	1.31	1.64	1.82	1.94	98.9	99.5	99.4	98.9
Pr	1.15	1.75	2.17	1.95	98.1	99.6	99.1	98.9
Nd	1.55	1.56	2.07	1.84	98.3	99.6	99.4	99.4
Sm	1.54	2.85	2.55	1.87	98.2	99.5	99.4	99.4
Eu	1.20	1.95	2.06	1.39	97.5	99.8	99.4	99.4
Tb	0.99	1.61	1.40	0.94	98.1	99.9	~100	~100
Gd	1.39	1.76	1.83	2.57	98.2	99.2	~100	~100
Dy	1.21	1.58	1.51	1.51	98.1	99.9	~100	~100
Ho	1.17	1.61	1.40	0.93	98.1	99.9	~100	~100
Er	1.37	1.78	1.34	1.54	98.0	99.9	~100	~100
Tm	1.38	2.07	1.45	0.96	98.3	99.9	~100	~100
Yb	1.64	2.26	1.68	0.95	98.5	99.8	99.7	~100
Lu	1.54	2.19	1.59	1.01	98.1	99.9	~100	~100
V	79.2	60.1	36.1	16.5	75.1	59.5	33.0	20.2
As	83.6	76.0	65.1	34.9	82.7	64.4	60.0	25.0
Sb	28.0	43.1	30.6	17.2	45.7	33.9	22.6	16.5
U	0.76	1.00	1.54	5.01	88.2	82.3	59.6	52.4

Наиболее ярко фазовое фракционирование проявляется для галлия, а также для иттрия и редкоземельных элементов: 92–97% галлия соосаждается с гидроксидом железа, а 92–100% иттрия и редкоземельных элементов – с гидроксидом алюминия. Уран в незначительной степени (<1–5%) соосаждается с гидроксидом железа, тогда как в области осаждения гидроксида алюминия доля его взвешенных форм возрастает до 52–88%. Никелю свойственно сходное распределение, отличающееся меньшей долей взвешенных форм в области осаждения гидроксида алюминия (3.6–20%). Крайне слабо фазовое фракционирование выражено для марганца, кобальта, кадмия и таллия, вклад взвешенных форм которых не превышает 8% во всем изученном диапазоне кислотности, а также для ванадия, мышьяка и сурьмы. Промежуточное поведение показывают медь, цинк и свинец, для которых на долю взвешенных форм в зонах осаждения гидроксидов железа и алюминия приходится соответственно 5–21 и 24–64%.

Степень соосаждения микроэлементов, помимо величины рН, зависит от относительной доли объема морской воды, с ростом которой происходит смещение адсорбционных равновесий и изменение эффективности соосаждения. При $\text{pH} = 7.65 \pm 0.10$ увеличение разбавления модельного раствора “р. Юрьева” морской водой от 1 : 5 до 1 : 50 для большинства микроэлементов приводит к снижению доли взвешенных форм: в 5.6 раза для никеля, в 2.4–3.7 раза для марганца, меди, ванадия, мышьяка и сурьмы, в 1.6–2.0 раза для кобальта, кадмия и урана, в 1.2–1.4 раза для свинца и таллия, тогда как для цинка, галлия, иттрия и редкоземельных элементов влияние этого фактора на переход во взвешенное состояние практически отсутствует, составляя не более 10%.

За исключением урана, результаты натуральных наблюдений принципиально не противоречат данным экспериментального моделирования. Значительные расхождения по урану связаны, по-видимому, с различием форм его нахождения в модельном растворе и кислых вулканических водах, в которых растворенный уран может присутствовать в четырехвалентном состоянии.

Заключение. Общие выводы по результатам исследования

1. Экспериментальное моделирование представляет собой способ познания, состоящий в воспроизведении изучаемых объектов или явлений на физических (материальных) моделях и позволяющий вычленять действие отдельных факторов в многофакторных природных системах.

Возможность полного или частичного перенесения результатов экспериментального исследования физических моделей экзогенных геохимических про-

цессов на их природные оригиналы определяется двумя правилами: а) законы, описывающие химические процессы, действуют одинаково в физических (материальных) моделях и их оригиналах; б) состояние термодинамического равновесия характеризуется одинаковыми значениями параметров в физических (материальных) моделях и их прототипах.

2. Нормированное на железо содержание микроэлементов-примесей i в осадке оксигидроксидов железа (III), образующихся при окислении растворенного железа (II) на эпитермальном геохимическом барьере подводных гидротерм, гиперболически зависит от исходного отношения концентраций растворенных форм микроэлементов и железа в воде гидротермальных плюмов. В области низких исходных отношений i/Fe эта зависимость имеет линейный вид: $(i/Fe)_{\text{осадок}} = k_i([i]/[Fe])_{\text{исх. раствор}}$, где k_i – коэффициент пропорциональности. Эффективность соосаждения увеличивается при возрастании исходной концентрации микроэлементов в растворе и при снижении pH. Наибольшая эффективность соосаждения с оксигидроксидами железа ($k_i = 0.8–1.0$) установлена для Cu, Zn, Pb, Al, Ga, редкоземельных элементов, Th, V(V), Cr(VI), As(III) и As(V); соосаждение B, Co, Ni, U(VI), Si и P менее эффективно ($k_i = 0.3–0.6$), а удаление F, Mn, Cd и Hg в этом процессе очень мало ($k_i = 0.02–0.2$).

В металлоносных осадках океана накопление основной массы железа и многих микроэлементов (Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Ga, U, Si, P, V, Cr, As) происходит за счет автохтонных оксигидроксидов железа, образующихся в подводных гидротермальных плюмах. При этом оксигидроксиды железа могут приносить в металлоносные осадки не более 0.5% общего количества алюминия, поскольку основная его масса имеет терригенный генезис. Повышенные по сравнению с гидротермальными оксигидроксидами железа отношения Mn/Fe, Co/Fe и Ni/Fe в гидротермальной компоненте металлоносных осадков обусловлены образованием оксигидроксидов марганца (IV) при микробиологическом окислении гидротермального Mn(II) и селективным захватом ими Co и Ni. Пониженное отношение B/Fe в гидротермальной составляющей металлоносных осадков, по-видимому, связано с десорбцией бора в процессе старения и перекристаллизации оксигидроксидов железа на стадии диагенеза.

3. В современном океане устойчивым минералом фосфора является фторкарбонатапатит. Степень карбонатизации апатита (замещения фосфат-ионов карбонат-ионами в кристаллической решетке) – один из главных факторов, контролирующих равновесную концентрацию фосфатов в поровых растворах осадков

океана. При $pH < 7$ она увеличивается с ростом кислотности среды, тогда как при $pH > 7$ в большей степени зависит от величины карбонатной щелочности, повышение которой приводит к усилению карбонатизации апатита и возрастанию концентрации растворенного фосфора.

Присутствие в растворе кальция не является необходимым условием для увеличения растворимости апатитовых фаз в карбонатных растворах, что опровергает гипотезу о существовании устойчивых карбонатно-фосфатно-кальциевых комплексов.

Карбонатизация апатита, по-видимому, протекает одновременно по двум схемам: $Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + xHCO_3^- + xF^- = Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x F_{2+x} + xPO_4^{3-} + xH^+$ и $Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + HCO_3^- = Ca_{10}(PO_4)_6CO_3 + 2F^- + H^+$. Первая реакция доминирует при карбонатной щелочности < 35 мг-экв/л и ее результатом служит переход части фосфора из твердой фазы в раствор, а фтора, наоборот, из раствора в состав твердой фазы апатита. Вторая реакция преобладает при карбонатной щелочности > 35 мг-экв/л и сопровождается поступлением структурного фтора твердой фазы в раствор.

При фиксированной кислотности среды для всех апатитовых фаз характерно увеличение равновесной концентрации растворенного фосфора с ростом карбонатной щелочности. Это приводит к возникновению карбонатно-фосфатного диагенетического геохимического барьера: увеличение карбонатной щелочности поровых вод осадков высокопродуктивных районов океана с глубиной вызывает появление сонаправленного градиента концентрации растворенного фосфора, возникновение его восходящих потоков и переотложение апатита в верхних слоях осадочной колонки, где формируются рудные скопления фосфоритов.

4. На геохимическом барьере река–море осуществляется заключительный этап трансформации химического состава речного стока, важную роль в которой играют сорбционно-десорбционные процессы. При поступлении пресноводного терригенного материала в море происходит замещение части обменного кальция на натрий, калий и магний из морской воды: переход в растворенное состояние 1.0 мг-экв кальция сопровождается поглощением 0.72, 0.13 и 0.15 мг-экв натрия, калия и магния. В результате сорбционно-десорбционных процессов в зоне смешения речных и морских вод поступление растворенных натрия, калия и магния в океан уменьшается на 41.9–43.9, 12.9–13.5 и 4.6–4.8 млн т/год, а кальция увеличивается на 50.7–53.1 млн т/год, что составляет соответственно $-(14.0 \div 14.6)$, $-(22.2 \div 23.3)$, $-(3.0 \div 3.2)$ и $8.3 \div 8.7\%$ их материкового стока.

Взаимодействие пресноводного терригенного материала с морской водой приводит к десорбции Mn, Co, Ni, Cd, Tl, Ba и NH₄, равной соответственно 99–104, 21–22, 4, 16, 5, 20–21 и 0.8% речного стока растворенных форм этих элементов без учета трансформации на геохимическом барьере река–море. Более половины ртути (50–70%) также десорбируется при проникновении речных взвесей в морскую среду вследствие образования прочных галогенидных комплексов. Другая группа микроэлементов – В, F, Cs, Pb и U – наоборот, переходит в состав поглощенного комплекса терригенного взвешенного вещества, что снижает сток их растворенных форм соответственно на 60, 13–14, 3, 9 и 5–7%.

5. При нейтрализации вод кислых вулканических источников щелочным резервом морской воды создается кислотно-основной сорбционно-осадительный геохимический барьер, на котором происходит последовательное осаждение гидроксидов железа (III) и алюминия, приводящее к фазовому фракционированию растворенных химических элементов, обусловленному процессами соосаждения и сорбции.

Эффективность соосаждения кремния зависит от кислотности водной среды и во всем диапазоне рН выше для гидроксида алюминия по сравнению с гидроксидом железа. Интегральным результатом соосаждения кремния с гидроксидами железа и алюминия является увеличение его содержания в хемогенной взвеси, которое достигает максимума при рН неконтаминированной морской воды. Фосфор намного эффективнее соосаждается с гидроксидом железа, чем с гидроксидом алюминия. Содержание фосфора в хемогенной взвеси увеличивается при рН >7.0 и особенно резко при рН >7.5.

Среди микроэлементов наиболее ярко фазовое фракционирование выражено для Ga, с одной стороны, а также для Y и редкоземельных элементов, с другой: 92–97% Ga соосаждается с гидроксидом железа, а 92–100% Y и редкоземельных элементов – с гидроксидом алюминия. Соосаждение U с гидроксидом железа незначительно (<1–5%), тогда как в области осаждения гидроксида алюминия доля его взвешенных форм возрастает до 52–88%. Сходное распределение показывает Ni, за исключением меньшей доли взвешенных форм в области осаждения гидроксида алюминия (3.6–20%). Преимущественное накопление в гидроксиде алюминия характерно для Cu, Zn и Pb, для которых на долю взвешенных форм в зонах осаждения гидроксидов железа и алюминия приходится соответственно 5–21 и 24–64%. Эффективность соосаждения V, As и Sb с гидроксидом железа снижается с ростом величины рН. В области осаждения

гидроксида алюминия вклад взвешенных форм этих элементов резко уменьшается при увеличении доли морской воды, достигая 16–25% при максимальном разбавлении (1 : 50). В наименьшей степени фазовому фракционированию подвержены Mn, Co, Cd, Tl, вклад взвешенных форм которых не превышает 8% во всем изученном диапазоне кислотности (pH = 3.4–7.8).

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Рецензируемые монографии:

1. **Савенко А.В.** Геохимия стронция, фтора и бора в зоне смешения речных и морских вод. М.: ГЕОС, 2003. 170 с.
2. **Савенко В.С., Савенко А.В.** Физико-химический анализ процессов современного океанского фосфоритообразования. М.: ГЕОС, 2005. 142 с. *Доля участия 1/2.*
3. **Савенко В.С., Савенко А.В.** Геохимия фосфора в глобальном гидрологическом цикле. М.: ГЕОС, 2007. 248 с. *Доля участия 1/2.*
4. **Савенко В.С., Савенко А.В.** Экспериментальные методы изучения низкотемпературных геохимических процессов. М.: ГЕОС, 2009. 303 с. *Доля участия 1/2.*

Статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для публикации результатов диссертации к защите в диссертационном совете МГУ имени М.В. Ломоносова по специальности 1.6.4:

1. **Савенко А.В.** Соосаждение фосфора с гидроксидом железа, образующимся при смешении подводных гидротермальных растворов с морской водой (по экспериментальным данным) // Геохимия. 1995. № 9. С. 1383–1389. *Scopus IF (CiteScore) = 1.4.*
2. **Савенко А.В.** Соосаждение урана с гидроокисью железа (III), образующейся в морской воде при окислении железа (II) // Геохимия. 1995. № 10. С. 1472–1479. *Scopus IF (CiteScore) = 1.4.*
3. **Савенко А.В.** Поведение алюминия в процессе смешения подводных гидротермальных растворов с морской водой: данные экспериментального моделирования // Океанология. 1996. Т. 36. № 5. С. 735–740. *Scopus IF (CiteScore) = 1.2.*
4. **Савенко А.В.** Соосаждение фтора с гидроксидом железа в морской воде // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 1998. № 2. С. 70–71. *Scopus IF (CiteScore) = 0.7.*
5. **Голубев С.В., Ерофеева Е.А., Савенко А.В., Савенко В.С.** Поведение фосфора на кислотно-основном геохимическом барьере в зоне смешения кис-

лых вулканических и морских вод // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5. География. 1998. № 2. С. 60–65. *Scopus IF (CiteScore) = 0.9, доля участия 1/4.*

6. **Савенко А.В.** Соосаждение фосфора, мышьяка и ванадия с гидроксидом железа в гидротермальных плюмах // Докл. Акад. наук. 1998. Т. 361. № 5. С. 679–681. *Scopus IF (CiteScore) = 1.3.*

7. **Савенко А.В.** Экспериментальное моделирование соосаждения фосфора с карбонатом кальция при диагенезе морских осадков // Геохимия. 1998. № 7. С. 471–473. *Scopus IF (CiteScore) = 1.4.*

8. **Савенко А.В.** Взаимодействие гидроксилпатита с морской водой // Океанология. 1998. Т. 38. № 5. С. 773–776. *Scopus IF (CiteScore) = 1.2.*

9. **Савенко А.В.** Экспериментальное моделирование соосаждения оксианионов (PO_4^{3-} , VO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-}) с гидроксидом железа в подводных гидротермальных плюмах // Геохимия. 1999. № 3. С. 281–288. *Scopus IF (CiteScore) = 1.4.*

10. **Савенко А.В.** Роль гидротермальных оксигидроксидов железа в накоплении кобальта и никеля в металлоносных осадках океана (данные экспериментального моделирования) // Литология и полез. ископаемые. 1999. № 4. С. 432–438. *Scopus IF (CiteScore) = 1.3.*

11. **Савенко А.В.** О механизме накопления ртути в металлоносных осадках океана // Геохимия. 1999. № 9. С. 1022–1024. *Scopus IF (CiteScore) = 1.4.*

12. **Савенко А.В.** О механизме накопления бора в металлоносных осадках океана // Океанология. 2000. Т. 40. № 2. С. 217–220. *Scopus IF (CiteScore) = 1.2.*

13. **Савенко А.В.** Сорбция бора на речных взвесах и его баланс в океане // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5. География. 2000. № 5. С. 29–31. *Scopus IF (CiteScore) = 0.9.*

14. **Савенко А.В.** Экспериментальное изучение сорбции Hg на минеральных взвесах в зоне смешения речных и морских вод // Водные ресурсы. 2000. Т. 27. № 6. С. 755–758. *Scopus IF (CiteScore) = 1.5.*

15. **Савенко А.В.** Соосаждение марганца, меди, цинка, свинца и кадмия с гидроксидом железа в гидротермальных плюмах (по данным лабораторного моделирования) // Океанология. 2001. Т. 41. № 4. С. 527–532. *Scopus IF (CiteScore) = 1.2.*

16. **Савенко А.В.** Сорбция фосфатов на кальците и арагоните из морской воды // Геохимия. 2001. № 11. С. 1246–1248. *Scopus IF (CiteScore) = 1.4.*

17. **Батурин Г.Н., Савенко А.В.** Проблема фосфатизации известняков в све-

те экспериментальных исследований // Океанология. 2002. Т. 42. № 2. С. 210–217. *Scopus IF (CiteScore) = 1.2, доля участия 1/2.*

18. **Савенко А.В., Волков И.И.** Абиогенное осаждение кремнезема в современном океане // Геохимия. 2003. № 6. С. 676–680. *Scopus IF (CiteScore) = 1.4, доля участия 1/2.*

19. **Савенко А.В.** Факторы, контролирующие геохимию урана в зоне смешения речных и морских вод // Геохимия. 2007. № 9. С. 1030–1037. *Scopus IF (CiteScore) = 1.4.*

20. **Савенко А.В.** Физико-химический механизм образования современных диагенетических фосфоритов в океане // Докл. Акад. наук. 2008. Т. 418. № 4. С. 526–529. *Scopus IF (CiteScore) = 1.3.*

21. **Савенко А.В.** О физико-химическом механизме диагенетического формирования современных океанских фосфоритов // Геохимия. 2010. № 2. С. 208–215. *Scopus IF (CiteScore) = 1.4.*

22. **Савенко А.В.** Физико-химический механизм перераспределения фосфора в осадках высокопродуктивных районов океана (по данным экспериментального моделирования) // Геохимия. 2014. № 5. С. 476–480. *Scopus IF (CiteScore) = 1.4.*

23. **Савенко А.В., Савенко В.С.** Поглощенный комплекс твердых веществ речного стока и его роль в геохимическом балансе океана // Литология и полез. ископаемые. 2016. № 1. С. 16–41. *Scopus IF (CiteScore) = 1.3, доля участия 1/2.*

24. **Савенко А.В.** Роль процессов десорбции в трансформации стока растворенного бария в зоне смешения речных и морских вод (по данным экспериментального моделирования) // Докл. Акад. наук. 2019. Т. 487. № 5. С. 551–553. *Scopus IF (CiteScore) = 1.3.*

25. **Савенко А.В., Савенко В.С.** Химическая трансформация поглощенного комплекса материкового стока твердых веществ на геохимическом барьере река–море (по данным экспериментального моделирования) // Геохимия. 2020. Т. 65. № 1. С. 101–104. *Scopus IF (CiteScore) = 1.4, доля участия 1/2.*

26. **Савенко А.В., Савенко В.С., Покровский О.С.** Сорбционно-десорбционная трансформация стока растворенных микроэлементов на геохимическом барьере река–море (по данным лабораторного экспериментального моделирования) // Водные ресурсы. 2021. Т. 48. № 2. С. 207–212. *Scopus IF (CiteScore) = 1.5, доля участия 1/3.*

27. **Савенко А.В., Савенко В.С., Покровский О.С.** Фазовое фракционирование химических элементов в зонах смешения кислых вулканических и мор-

ских вод (по данным экспериментального моделирования) // Геохимия. 2021. Т. 66. № 10. С. 926–937. *Scopus IF (CiteScore) = 1.4, доля участия 1/3.*

28. **Савенко А.В., Савенко В.С.** Влияние карбонатной щелочности на растворимость современных морских фосфоритов // Океанология. 2022. Т. 62. № 1. С. 59–63. *Scopus IF (CiteScore) = 1.2, доля участия 1/2.*

29. **Savenko A.V., Savenko V.S.** Adsorbed chemical elements of river runoff of solids and their role in the transformation of dissolved matter runoff into the ocean // Minerals. 2022. V. 12. № 4, 445. *Scopus IF (CiteScore) = 3.7, доля участия 1/2.*

Статьи в иных рецензируемых научных изданиях:

1. **Голубев С.В., Ерофеева Е.А., Савенко А.В.** Поведение кремния в зоне смешения кислых вулканических и морских вод // Проблемы гидрологии и гидроэкологии. Вып. 1. М.: Геогр. ф-т МГУ, 1999. С. 377–385. *Доля участия 1/3.*

2. **Савенко А.В.** Эпитермальный геохимический барьер подводных гидротерм // Геохимические барьеры в зоне гипергенеза. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2002. С. 175–184.

3. **Савенко А.В.** Роль сорбционных процессов в трансформации стока растворенного урана (VI) в зоне смешения речных и морских вод // Докл. IV Международн. научно-практич. конф. “Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде”. Т. 1. Семипалатинск, Казахстан, 2006. С. 403–409.

4. **Савенко А.В.** Оценка роли подводного вулканизма в геохимическом балансе марганца и фосфора в океане // Материалы XVII Международн. научн. конф. (Школы) по морской геологии “Геология морей и океанов”. Т. II. М.: ГЕОС, 2007. С. 71–73.

5. **Савенко А.В., Покровский О.С.** Соосаждение элементов-гидролизатов с гидроксидом железа (III) в подводных гидротермальных плюмах // Материалы XVII Международн. научн. конф. (Школы) по морской геологии “Геология морей и океанов”. Т. II. М.: ГЕОС, 2007. С. 74–76. *Доля участия 1/2.*

6. **Савенко А.В.** Экспериментальное моделирование карбонатизации апатитовых фаз на стадии диагенеза осадков высокопродуктивных районов океана // Материалы XX Международн. научн. конф. (Школы) по морской геологии “Геология морей и океанов”. Т. II. М.: ГЕОС, 2013. С. 308–312.

7. **Савенко А.В.** Трансформация стока ионов аммония в зоне смешения речных и морских вод под влиянием сорбционно-десорбционных процессов // Сб. трудов VIII Международн. научно-практич. конф. “Экологические проблемы. Взгляд в будущее”. Ростов-на-Дону: Изд-во ЮФУ, 2017. С. 360–362.