

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Савенко Алла Витальевна

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

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

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
доктора геолого-минералогических наук

Москва – 2023

Содержание

Введение	5
Глава 1. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ И ИХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ	10
1.1. Геохимические барьеры.....	10
1.2. Основные положения физико-химической теории сорбционно- осадительных геохимических барьеров.....	11
1.2.1. Процессы осаждения и растворения.....	12
1.2.2. Процессы сорбции и десорбции.....	17
1.2.3. Процессы соосаждения.....	22
1.3. Экспериментальное моделирование геохимических барьеров.....	24
1.3.1. Экспериментальное моделирование как метод изучения геохимических процессов.....	25
1.3.2. Методические вопросы экспериментального моделирования сорбционно-осадительных геохимических барьеров.....	30
1.4. Выводы по главе 1.....	45
Глава 2. ЭПИТЕРМАЛЬНЫЙ ГЕОХИМИЧЕСКИЙ БАРЬЕР ПОДВОДНЫХ ГИДРОТЕРМ	47
2.1. Формулировка проблемы.....	47
2.2. Постановка задачи.....	51
2.3. Методика экспериментов.....	52
2.4. Результаты и обсуждение.....	58
2.4.1. Соосаждение компонентов основного солевого состава.....	60
2.4.1.1. Бор.....	60
2.4.1.2. Фтор.....	65
2.4.2. Соосаждение тяжелых металлов.....	68
2.4.2.1. Марганец, медь, цинк, свинец и кадмий.....	68
2.4.2.2. Кобальт и никель.....	77
2.4.2.3. Ртуть.....	84
2.4.3. Соосаждение элементов-гидролизатов.....	87
2.4.3.1. Алюминий.....	87
2.4.3.2. Галлий, редкоземельные элементы и торий.....	91
2.4.3.3. Уран.....	95
2.4.4. Соосаждение элементов-оксианионов.....	101
2.4.4.1. Кремний.....	101
2.4.4.2. Фосфор.....	108
2.4.4.3. Ванадий, хром и мышьяк.....	114
2.4.5. Общие закономерности.....	122
2.5. Выводы по главе 2.....	127

Глава 3. КАРБОНАТНО-ФОСФАТНЫЙ ДИАГЕНЕТИЧЕСКИЙ ГЕОХИМИЧЕСКИЙ БАРЬЕР	129
3.1. Формулировка проблемы.....	129
3.2. Постановка задачи.....	134
3.3. Методика экспериментов.....	135
3.4. Результаты и обсуждение.....	142
3.4.1. Растворимость фосфатизированных пород.....	142
3.4.2. Фосфатизация карбоната кальция.....	146
3.4.2.1. Фосфатизация карбоната кальция в нормальной и безмагниевого морской воде.....	146
3.4.2.2. Соосаждение фосфатов с карбонатом кальция.....	149
3.4.2.3. Сорбция фосфатов на карбонате кальция.....	154
3.4.3. Химическая трансформация биогенного апатита.....	157
3.4.4. Верификация гипотезы о существовании карбонатно-фосфатно- кальциевых комплексов.....	160
3.4.5. Мобилизация рассеянного апатитового фосфора в процессе диагенеза.....	165
3.4.6. Поведение фтора при карбонатизации апатитовых фаз.....	174
3.4.7. Физико-химический механизм фосфоритогенеза на карбонатно- фосфатном диагенетическом геохимическом барьере.....	178
3.5. Выводы по главе 3.....	183
Глава 4. ГЕОХИМИЧЕСКИЙ БАРЬЕР ЗОНЫ СМЕШЕНИЯ РЕЧНЫХ И МОРСКИХ ВОД	184
4.1. Формулировка проблемы.....	184
4.2. Постановка задачи.....	188
4.3. Методика экспериментов.....	190
4.4. Результаты и обсуждение.....	196
4.4.1. Сорбционно-десорбционная трансформация материкового стока главных катионов (Na, K, Mg, Ca) на геохимическом барьере река–море.....	196
4.4.2. Сорбционно-десорбционная трансформация материкового стока аммония и микроэлементов (Cs, Ba, Mn, Co, Ni, Cd, Tl, Pb) на геохимическом барьере река–море.....	200
4.4.3. Сорбционно-десорбционная трансформация материкового стока бора на геохимическом барьере река–море.....	204
4.4.4. Сорбционно-десорбционная трансформация материкового стока фтора на геохимическом барьере река–море.....	207
4.4.5. Сорбционно-десорбционная трансформация материкового стока ртути на геохимическом барьере река–море.....	213
4.4.6. Сорбционно-десорбционная трансформация материкового стока урана на геохимическом барьере река–море.....	217
4.5. Выводы по главе 4.....	226

Глава 5. ГЕОХИМИЧЕСКИЙ БАРЬЕР ЗОН СМЕШЕНИЯ ВОД КИСЛЫХ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ВОДОТОКОВ С МОРСКОЙ ВОДОЙ	228
5.1. Формулировка проблемы.....	228
5.2. Постановка задачи.....	236
5.3. Методика экспериментов.....	237
5.4. Результаты и обсуждение.....	241
5.4.1. Фазовое фракционирование кремния.....	241
5.4.2. Фазовое фракционирование фосфора.....	247
5.4.3. Фазовое фракционирование микроэлементов.....	254
5.5. Выводы по главе 5.....	268
Заключение	271
Список литературы	275

Введение

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 среды [Перельман, 1989], 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 натурных 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 натурных 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;
- 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 103P), 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 “квазиконсервативный” 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.

Глава 1

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ И ИХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

1.1. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ

Предметом изучения геохимии является миграция химических элементов, понимаемая как перемещение атомов в пространстве Земли, включая для некоторых из них процессы синтеза и радиоактивного распада. В этом смысле можно говорить о геохимии как о науке, изучающей историю химических элементов земной коры и насколько возможно – планеты в целом [Вернадский, 1954].

В зоне гипергенеза вещество находится в разных фазовых состояниях: газообразном, жидком и твердом, причем жидкость и твердое вещество часто называют конденсированными фазами. Живые организмы представляют собой особую форму состояния вещества, которую также можно причислить к конденсированным фазам. Химические элементы распределяются между этими фазами с некоторыми коэффициентами пропорциональности (распределения), в большей степени концентрируясь в одних фазах и в меньшей степени – в других.

Наибольшей подвижностью в условиях зоны гипергенеза обладают газовая и жидкая фазы, в составе которых перемещается основная масса химических элементов. Малоподвижная твердая фаза при этом может присутствовать в газовых и водных потоках в виде примесей (аэрозолей, коллоидов и взвешенных частиц в природных водах), что приводит в движение содержащиеся в ней химические элементы. Поскольку скорость движения твердых частиц зависит от их плотности и размеров, а распределение химических элементов по разным гранулометрическим фракциям неравномерно, при переносе твердой фазы возникает дифференциальная подвижность вещества. В зоне гипергенеза атомно-молекулярная диффузия (тепловое движение атомов химических элементов) по интенсивности значительно уступает конвективному (молярному) переносу в составе подвижных газовой и жидкой фаз.

Участки земной коры, где на коротком расстоянии происходит резкое снижение интенсивности миграции химических элементов и, как следствие, их концентрирование, были названы А.И. Перельманом [1989] геохимическими барьерами. Однако концентрирование какого-либо элемента на геохимическом барьере, как правило, влечет за собой мобилизацию и вынос одного и нескольких элементов за его пределы

в результате замещения атомов одних химических элементов другими. Поэтому здесь и далее под геохимическими барьерами будем подразумевать участки земного пространства, где на коротком расстоянии происходит резкое изменение интенсивности миграции химических элементов.

В зависимости от преобладающего типа процессов, контролирующих миграцию химических элементов, геохимические барьеры разделяют на механические, физико-химические и биогеохимические [Перельман, 1989; Перельман, Касимов, 1999]. При этом в барьерных зонах часто наблюдается сопряженное изменение физических, химических и биологических параметров среды, что приводит к наложению разных типов процессов и образованию многофакторных геохимических барьеров.

А.Е. Ферсман [1955] разделил все факторы миграции на внутренние и внешние. К первым он отнес свойства самих атомов химических элементов (размер, заряд, потенциал ионизации и т.п.), ко вторым – условия миграции, характеризуемые величинами параметров состояния среды (температура, давление, химический состав, напряжение гравитационного и электромагнитного полей и др.). Геохимические барьеры формируются везде, где возникает резкое изменение условий, или внешних факторов миграции.

Главным депозитарием химических элементов служат твердые фазы (минералы), 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 представляют собой основные физико-химические механизмы сорбционно-осадительных геохимических барьеров, которые являются предметом рассмотрения настоящей работы.

1.2. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ СОРБЦИОННО-ОСАДИТЕЛЬНЫХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРОВ

Физико-химической теории процессов образования–растворения твердых фаз, сорбции–десорбции и соосаждения посвящена обширная литература, включающая многочисленные экспериментальные и теоретические исследования, непосредственное

применение результатов которых при моделировании природных геохимических барьеров затруднено по ряду причин. Для экспериментальных исследований, выполненных в большинстве случаев с целью решения технологических вопросов, это связано в основном с различиями химического состава природных вод и экспериментальных растворов, а также абсолютных масс элементов, задействованных в опытах. Например, низкая природная распространенность таллия практически исключает образование его собственных минералов в условиях зоны гипергенеза, хотя в химических исследованиях при синтезе твердых фаз таллия концентрационные (массовые) ограничения не накладываются. Широко применяемое в настоящее время теоретическое термодинамическое моделирование базируется на использовании термодинамических свойств веществ и ограничено анализом только равновесных состояний. При этом точность таких расчетов, как правило, невелика, поскольку природные минералы редко соответствуют чистым кристаллическим фазам, на которые приходится подавляющая часть термодинамических данных, а присутствие примесей и дефектность кристаллических решеток минералов существенно изменяют их термодинамические свойства. Значительная неопределенность теоретических моделей может быть вызвана недостаточной точностью расчета коэффициентов активности растворенных компонентов, а также пренебрежением или неполным учетом явлений комплексообразования. Тем не менее, при моделировании сорбционно-осадительных геохимических барьеров физико-химическая теория процессов взаимодействия твердых фаз с растворами играет важную роль, поскольку, с одной стороны, позволяет исключить из рассмотрения заведомо невозможные ситуации, а с другой, сделать приближенные оценки, служащие ориентиром при постановке экспериментов и анализе полученных данных.

1.2.1. Процессы осаждения и растворения

При химическом взаимодействии твердой фазы A_mX_n с раствором, которое описывается реакцией



условием равновесия является равенство произведений активности продуктов реакции, взятых в степенях их стехиометрических коэффициентов, величине термодинамической константы равновесия K_r^0 , называемой в данном случае произведением растворимости

$L_{A_mX_n}^0$, т.е.

$$K_r^0 = L_{A_m X_n}^0 = a_A^m a_X^n, \quad (1.2)$$

где a_A и a_X – термодинамические активности компонентов A и X .

По определению активность a_i и концентрация $[i]$ растворенного компонента i связаны соотношением

$$a_i = [i]f_i, \quad (1.3)$$

где f_i – безразмерный коэффициент активности. Согласно В.К. Семенченко [1939], логарифм коэффициента активности компонента i пропорционален разности его потенциальной энергии в реальном и идеальном (бесконечно разбавленном) растворе:

$$\ln f_i = \frac{E^{real} - E^{id}}{RT} = \frac{\Delta E}{RT}. \quad (1.4)$$

Когда компонент i находится в растворе как в свободном, так и в связанном состоянии (в форме ионных пар и более сложных комплексов), активность может быть выражена через общую концентрацию компонента, которая включает все его формы, присутствующие в растворе, и общий коэффициент активности:

$$a_i = [i]^T f_i^T = [i]^F f_i^F = \alpha_i [i]^T f_i^F, \quad (1.5)$$

где $[i]^T$ и $[i]^F$ – соответственно суммарная концентрация всех форм растворенного компонента i и концентрация компонента i в свободном состоянии; f_i^T и f_i^F – общий коэффициент активности компонента i и коэффициент активности компонента i в свободном состоянии; α_i – доля компонента i в свободном состоянии. Из (1.5) следует, что

$$f_i^T = \alpha_i f_i^F. \quad (1.6)$$

Общий коэффициент активности пропорционален средней разности потенциальной энергии всех состояний компонента i в реальном и идеальном растворе со свойствами бесконечного разбавления.

При наличии дальнедействующих (электростатических) и короткодействующих (химических) взаимодействий компонента i с другими компонентами раствора избыточная потенциальная энергия равна сумме электростатического и химического слагаемых [Савенко, Савенко, 2009]:

$$\Delta E_i = \Delta E_i^{el} + \Delta E_i^{ch}, \quad (1.7)$$

откуда

$$\ln f_i = \ln(f_i^{el} f_i^{ch}) = \ln f_i^{el} + \ln f_i^{ch}. \quad (1.8)$$

Солевой состав природных вод представлен ионами, коэффициенты активности которых рассчитывают, как правило, на основе теории Дебая–Хюккеля, учитывающей только электростатические межйонные взаимодействия. Наиболее часто используют второе

$$\lg f_i^{el} = -\frac{Az_i^2\sqrt{I}}{1+\dot{a}B\sqrt{I}} \quad (1.9)$$

и третье приближения теории Дебая–Хюккеля

$$\lg f_i^{el} = -\frac{Az_i^2\sqrt{I}}{1+\dot{a}B\sqrt{I}} + bI, \quad (1.10)$$

где z_i – заряд ионов i ; A и B – постоянные параметры, зависящие от температуры и давления и равные для воды соответственно 0.5115 и 0.3291 при температуре 25°C и давлении 1 атм; \dot{a} – диаметр ионов i , Å = 10⁻⁸ см; $I = \frac{1}{2} \sum_k [k]z_k^2$ – ионная сила; k – ионы, присутствующие в растворе; $[k]$ – молярная концентрация иона k , моль/л (М); b – постоянный коэффициент.

Из строгого анализа физических постулатов теории Дебая–Хюккеля следует, что область ее применимости, включая второе и третье приближения, ограничена ионной силой <0.01 [Измайлов, 1966]. Тем не менее, ее успешно применяют для расчетов коэффициентов активности в растворах электролитов с ионной силой до 1 и даже выше, что достигается за счет введения физически не обоснованных, эмпирических (“подгоночных”) значений параметров \dot{a} и b , с помощью которых в неявной форме учитывается вклад химических взаимодействий в величину коэффициентов активности. В природных водах с минерализацией до 40–50 г/л коэффициенты активности слабо ассоциированных ионов, включая компоненты солевого состава, удовлетворительно описываются полуэмпирическим уравнением Дэвиса:

$$\lg f_i = -\frac{Az_i^2\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + 0.1z_i^2I. \quad (1.11)$$

Процесс осаждения–растворения твердой фазы A_mX_n контролируется степенью насыщения раствора $\Omega_{A_mX_n}$, которая определяется как отношение произведения активностей растворенных компонентов, взятых в степенях их стехиометрических коэффициентов, к величине термодинамического произведения растворимости:

$$\Omega_{A_mX_n} = \frac{a_A^m a_X^n}{L_{A_mX_n}^0}. \quad (1.12)$$

В состоянии насыщения при $\Omega = 1$ раствор находится в равновесии с твердой фазой. При $\Omega < 1$ раствор недосыщен в отношении твердой фазы, что приводит к ее растворению. При $\Omega > 1$ имеется пересыщение раствора, являющееся необходимым, но еще не достаточным условием осаждения твердой фазы, поскольку даже при больших пересыщениях осаждение твердой фазы может не происходить в течение длительного времени, исчисляемого в разных случаях сутками, месяцами или годами.

Для характеристики устойчивости метастабильных пересыщенных растворов используют преимущественно два показателя: индукционный период τ и предельное пересыщение $\Omega_{\text{пред}}$. Индукционный период соответствует времени, прошедшему между возникновением состояния пересыщения и началом массовой кристаллизации твердой фазы. Предельным пересыщением называют величину Ω раствора, при которой сразу начинается массовая кристаллизация твердой фазы. Продолжительность индукционного периода увеличивается при снижении степени пересыщения раствора: $\tau \rightarrow \infty$ при $\Omega \rightarrow 1$ [Хамский, 1979].

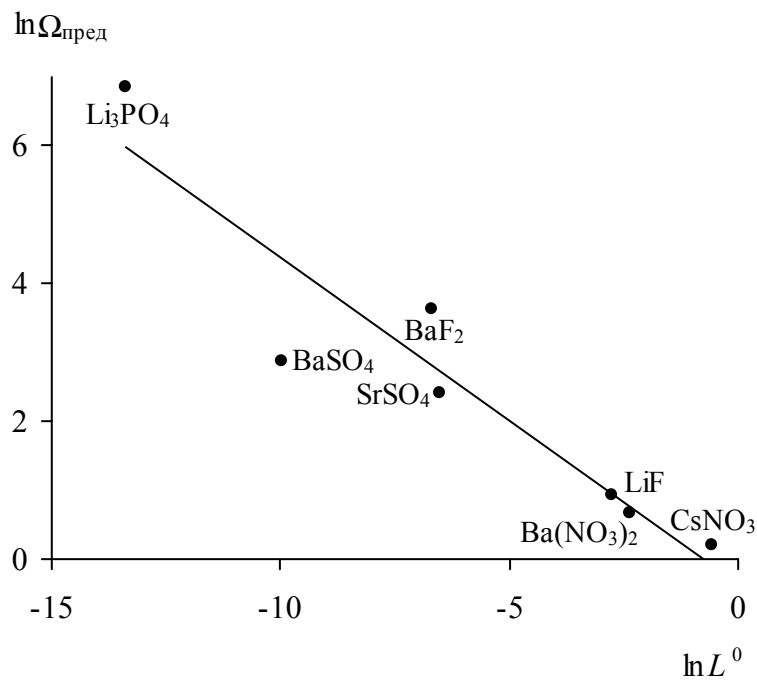


Рис. 1.1. Зависимость между величиной предельного пересыщения $\Omega_{\text{пред}}$ и произведением растворимости L^0 твердых фаз [Савенко, Савенко, 2009]

Величина предельного пересыщения тем больше, чем меньше произведение растворимости твердой фазы (рис. 1.1). Эта связь описывается показательной функцией

$$\Omega_{\text{пред}} = a(L^0)^{-b}. \quad (1.13)$$

Постоянные коэффициенты a и b , вычисленные нами по данным сводки В.С. Савенко [1987], равны 0.703 и 0.473. Отсюда следует, что предельное пересыщение для труднорастворимых соединений с $L^0 \approx 10^{-10}$ составляет $3.8 \cdot 10^4$, для $L^0 \approx 10^{-20}$ оно возрастает до $2.0 \cdot 10^9$, а для $L^0 \approx 10^{-40}$ достигает $6.0 \cdot 10^{18}$.

На кинетику осаждения твердых фаз влияют многие факторы, часто действующие в противоположных направлениях. Так, присутствие в растворе взвешенных частиц, которые выполняют функцию центров кристаллизации, приводит к уменьшению индукционных периодов, тогда как некоторые растворенные органические и неорганические вещества – ингибиторы процесса кристаллизации – вызывают значительное увеличение их продолжительности. Это обстоятельство необходимо учитывать при экспериментальном моделировании кинетики осаждения твердых фаз в природных водах, содержащих большое число различных примесных компонентов с каталитическим и ингибирующим действием. Лучший способ решения этой проблемы – проведение соответствующих натуральных экспериментов в “микрокосмах” при контролируемых условиях, однако подобные исследования до сих пор не получили распространения.

Если твердая фаза контактирует с недосыщенным раствором, происходит либо ее полное (конгруэнтное) растворение, либо частичное (инконгруэнтное) растворение, сопровождающееся образованием новой, вторичной твердой фазы. В пленочной модели конгруэнтного растворения считается, что пограничный слой раствора, прилегающий к поверхности твердой фазы, находится в состоянии насыщения, движущей силой процесса служит градиент концентраций, а лимитирующей стадией массопереноса является молекулярная диффузия через пограничный слой раствора [Левич, 1959]. Для этой модели

$$-\frac{dm_i}{dt} = K_i S ([i]_{\text{насыщ}} - [i]) = \frac{D_i}{\delta} S ([i]_{\text{насыщ}} - [i]), \quad (1.14)$$

где m_i – масса твердой фазы i ; t – время; $K_i = D_i / \delta$ – коэффициент массопереноса; D_i – коэффициент молекулярной диффузии компонента i в растворе; δ – эффективная толщина водного пограничного слоя; S – площадь поверхности твердой фазы; $[i]_{\text{насыщ}}$ и $[i]$ – соответственно концентрации твердой фазы в насыщенном растворе и растворе, в котором осуществляется ее растворение в данный момент времени.

При инконгруэнтном механизме необходимо учитывать влияние образующейся новой твердой фазы на процесс растворения. Если мольный объем исходной твердой

фазы меньше, чем новой, последняя может формировать сплошной экранирующий слой, сильно затрудняющий переход продуктов реакции растворения в объемную жидкую фазу. Наоборот, при мольном объеме новой твердой фазы меньше по сравнению с исходным минералом, экранирующий слой не создает сплошного покрытия, и его влияние на кинетику процесса растворения выражено в меньшей степени. В любом случае при инконгруэнтном растворении коэффициент массопереноса K зависит от характеристик (в том числе кинетических) вторичной твердой фазы.

Согласно простой модели Р. Волласта и Л. Чоу [Wollast, Chow, 1988], при инконгруэнтном растворении твердой фазы AB , которое сопровождается переходом в раствор компонента A и образованием поверхностного слоя вторичной твердой фазы B ($AB_{\text{ТВ}} = A_{\text{раств}} + B_{\text{ТВ}}$), скорость перехода компонента A в раствор связана с его общим количеством, выщелоченным из твердой фазы, соотношением:

$$\frac{dm_A}{dt} = D_A \frac{[A]_0 - [A]_s}{l_B} = D_A \frac{[A]_0 - [A]_s}{\alpha m_A}, \quad (1.15)$$

где m_A – масса перешедшего в раствор компонента A ; D_A – коэффициент диффузии A в слое вторичной твердой фазы B ; $[A]_0$ и $[A]_s$ – концентрации A в растворе в начальный момент времени и на границе раздела твердых фаз AB и B ; $l_B = \alpha m_A$, α – коэффициент пропорциональности при переходе от массы поступившего в раствор компонента A к толщине слоя вторичной твердой фазы B . Даже для этой простой модели инконгруэнтного растворения теоретический расчет значений параметров D_A , $[A]_s$, l_B и α составляет исключительно сложную задачу, поэтому в практической работе предпочтение отдается кинетическим моделям, основанным на данных экспериментов и натуральных наблюдений.

1.2.2. Процессы сорбции и десорбции

По современным представлениям [Джейкок, Парфит, 1984], между любыми объемными фазами существует промежуточная поверхностная фаза, отличающаяся от объемных фаз по физическому состоянию и химическому составу. Адсорбция соответствует разнице масс компонентов в поверхностной фазе и гипотетическом суммарном объеме твердой и жидкой фаз, имеющих тот же объем, что и поверхностная фаза. Особенности кристаллической структуры некоторых минералов позволяют растворенным компонентам проникать в объемную фазу и адсорбироваться на так называемой “внутренней” поверхности – в межслоевом пространстве глинистых минералов или в каналах цеолитов. Это явление называют абсорбцией. Аналитические

методики, применяемые для определения состава поглощенного комплекса, часто не дают возможности разделять адсорбированные и абсорбированные компоненты. Поэтому на практике обычно используют термин “сорбция”, объединяющий процессы адсорбции и абсорбции, и противоположное ему понятие “десорбция”, отражающее миграцию компонентов в обратном направлении.

Сорбционно-десорбционные процессы на границе раздела вода – твердая фаза можно рассматривать как реакции образования и разрушения поверхностных адсорбционных комплексов $\overline{i_n X}$ в результате взаимодействия активных центров \overline{X} , находящихся на поверхности твердой фазы, с растворенным в воде компонентом i :



$$K_i = \frac{[\overline{i_n X}]}{[i]^n [\overline{X}]}, \quad (1.17)$$

где K_i – константа равновесия; $[i]$ – концентрация компонента i в растворе; $[\overline{X}]$ и $[\overline{i_n X}]$ – концентрации свободных и связанных адсорбционных центров на поверхности твердой фазы (для наглядности в (1.17) приводится выражение для концентрационной константы равновесия, в котором в явном виде не включены коэффициенты активности растворенных и адсорбированных компонентов). Однако в отличие от чисто химических реакций на сорбционное равновесие накладывается ограничение: количество свободных и занятых активных поверхностных центров является для единицы площади поверхности данной твердой фазы постоянной величиной:

$$\overline{X} + \overline{i_n X} = \Gamma_{\infty(\overline{X})}, \quad (1.18)$$

где $\Gamma_{\infty(\overline{X})} = const$ – общая удельная емкость поглощенного комплекса сорбента. Из (1.17) и (1.18) следует уравнение для определения удельного сорбционного поглощения компонента i :

$$\Gamma_i = n[\overline{i_n X}] = \Gamma_{\infty(\overline{X})} \frac{K_i n [i]^n}{1 + K_i [i]^n}. \quad (1.19)$$

При $n = 1$ (1.19) соответствует изотерме сорбции Лэнгмюра

$$\Gamma_i = \Gamma_{\infty(\overline{X})} \frac{K_i [i]}{1 + K_i [i]}; \quad (1.20)$$

при $K_i [i] \ll 1$ – изотерме сорбции Фрейндлиха

$$\Gamma_i = k [i]^n, \quad (1.21)$$

где $k = const$. В подавляющем большинстве случаев сорбционные равновесия между минералами и природными водами описываются изотермами Лэнгмюра и Фрейндлиха.

В конденсированных фазах (твердые тела и жидкости) вероятность существования активных поверхностных центров в свободном состоянии крайне мала, поэтому можно считать, что все они полностью заняты атомами (молекулами, ионами) адсорбата. В этом случае сорбция двух компонентов A и B соответствует обменной реакции



для которой константа равновесия $K_{B/A}^0$ равна

$$K_{B/A}^0 = \frac{[\overline{A_m X}] f_{\overline{A_m X}} [B]^n f_B^n}{[\overline{B_n X}] f_{\overline{B_n X}} [A]^m f_A^m}. \quad (1.23)$$

Условие отсутствия свободных активных центров означает, что

$$[\overline{A_m X}] + [\overline{B_n X}] = \Gamma_{\infty(\overline{X})}, \quad (1.24)$$

и подстановка (1.24) в (1.23) приводит к выражению для сорбции компонента A при наличии второго растворенного компонента B :

$$\Gamma_A = m[\overline{A_m X}] = \frac{m\Gamma_{\infty(\overline{X})} K_{B/A}^0 \left(\frac{[A]^m f_A^m f_{\overline{B_n X}}}{[B]^n f_B^n f_{\overline{A_m X}}} \right)}{1 + K_{B/A}^0 \left(\frac{[A]^m f_A^m f_{\overline{B_n X}}}{[B]^n f_B^n f_{\overline{A_m X}}} \right)} = \frac{m\Gamma_{\infty(\overline{X})}}{1 + \left(\frac{1}{K_{B/A}^0} \right) \frac{[B]^n f_B^n f_{\overline{A_m X}}}{[A]^m f_A^m f_{\overline{B_n X}}}}. \quad (1.25)$$

Уравнение (1.25) легко распространяется на сорбцию из многокомпонентных растворов [Никольский и др., 1987]:

$$\Gamma_A = \frac{m\Gamma_{\infty(\overline{X})}}{1 + \sum_C \left(\frac{1}{K_{C/A}^0} \right) \frac{[C]^n f_C^n f_{\overline{A_m X}}}{[A]^m f_A^m f_{\overline{C_n X}}}}. \quad (1.26)$$

Из (1.23) и (1.26) следует, что для описания сорбционных равновесий необходимо рассчитывать коэффициенты активности растворенных компонентов и поверхностных адсорбционных комплексов, а также иметь способ определения по экспериментальным данным значений показателей степени (m , n). В настоящее время теоретически могут быть вычислены только коэффициенты активности компонентов раствора. Коэффициенты активности поверхностных адсорбционных центров представляют собой функции потенциальной энергии взаимодействия адсорбированных атомов (молекул, ионов) с атомами (молекулами, ионами) поверхностной и объемной фаз и зависят непосредственно от состава поверхностной фазы, в том числе от сорбции всех компонентов. Теория, позволяющая с необходимой точностью рассчитывать коэффициенты активности адсорбированных компонентов, пока не разработана. Также

непросто по экспериментально полученным изотермам сорбции определить показатели степени m и n , поскольку многие природные минералы являются полифункциональными сорбентами с двумя и более типами активных поверхностных центров, которые обладают различными химическими и энергетическими характеристиками.

Если сорбент полифункциональный, общая величина сорбции компонента A (ΣG_A) складывается из сорбции этого компонента на всех присутствующих в данной фазе типах активных поверхностных центров $\bar{X} = 1, 2, \dots, q$:

$$\Sigma G_A = G_{A(1)} + G_{A(2)} + \dots + G_{A(q)}. \quad (1.27)$$

Наложение изотерм сорбции на различных адсорбционных центрах приводит к сложной форме зависимости сорбции от концентрации (активности) компонента в растворе (рис. 1.2).

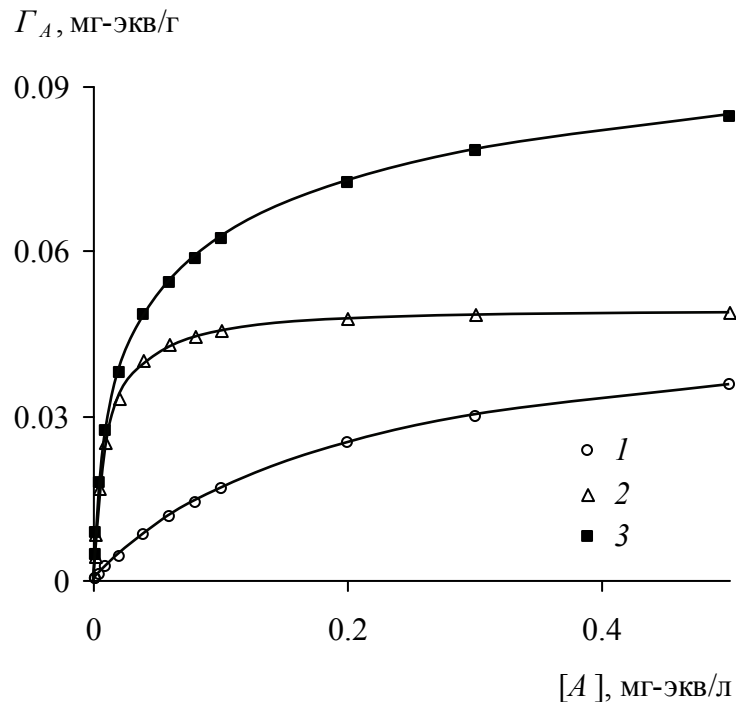


Рис. 1.2. Изотерма сорбции компонента A на сорбенте с двумя типами активных поверхностных центров: $G_{\infty(1)} = 0.05$ мг-экв/г, $K_1 = 5$ л/моль и $G_{\infty(2)} = 0.05$ мг-экв/г, $K_2 = 100$ л/моль [Савенко, Савенко, 2009]

$$1 - G_{A(1)}, 2 - G_{A(2)}, 3 - \Sigma G_A = G_{A(1)} + G_{A(2)}$$

В.И. Лебедев [1965] предположил, что энергия перехода иона i из раствора в адсорбированное состояние Δ_i пропорциональна разности энергии дегидратации рассматриваемого компонента H_i и его энергетического коэффициента в кристаллической решетке фазы-сорбента EK_i :

$$\Delta_i \sim H_i - EK_i. \quad (1.28)$$

Согласно этой гипотезе, по разности Δ можно приближенно оценить константы обмена ионов. Это было выполнено нами [Савенко, 2003] на примере констант реакций ионного обмена в поглощенном комплексе почв:



значения которых с коэффициентом корреляции $r = 0.977$ описываются уравнением

$$\lg K_{\text{Ba/Me}} = -0.34 + 0.034((\Delta/z)_{\text{Me}} - (\Delta/z)_{\text{Ba}}), \quad (1.30)$$

где $\text{Me} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$; z – заряд ионов (рис. 1.3). Из компонентов основного солевого состава максимальную величину Δ имеет Ca^{2+} , что, учитывая преимущественно гидрокарбонатно-кальциевый состав вод материкового стока, свидетельствует о преобладании этого иона в составе поглощенного комплекса речных взвесей. Вместе с тем, несмотря на значительно меньшую Δ для натрия, при проникновении терригенного материала речного стока в морскую среду следует ожидать вытеснение кальция из поглощенного комплекса натрием, поскольку содержание последнего в морской воде почти в 50 раз превышает концентрацию кальция.

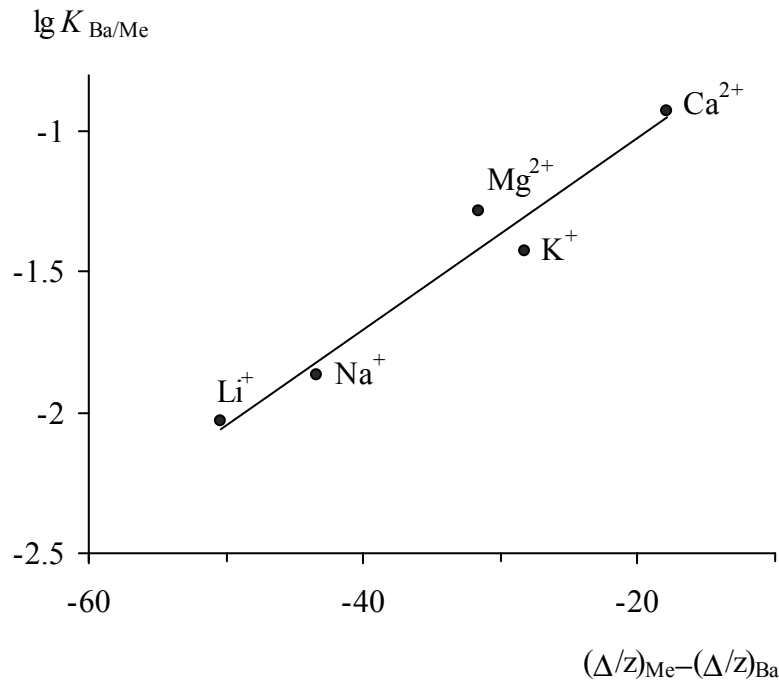


Рис. 1.3. Зависимость значений констант ионного обмена $K_{\text{Ba/Me}}$ от величины $(\Delta/z)_{\text{Me}} - (\Delta/z)_{\text{Ba}}$ [Савенко, 2003]

Удельная сорбция должна быть нормирована на единицу площади поверхности твердой фазы: $\Gamma_{i(s)}$, моль/м². Однако определение удельной площади поверхности фаз достаточно трудоемко и обычно пользуются величиной, отнесенной к единице массы

сорбента ($\Gamma_{i(m)}$, моль/г), которая связана с сорбционным поглощением на единицу площади поверхности соотношением

$$\Gamma_{i(m)} = \Gamma_{i(s)}s, \quad (1.31)$$

где s – удельная площадь поверхности (удельная поверхность) фазы-сорбента, м²/г.

Отношение количеств компонента, находящегося в одном и том же объеме воды в сорбированном и растворенном состояниях (η_i), равно

$$\eta_i = \frac{\Gamma_{i(m)}m}{[i]} = k_{d(i)}m, \quad (1.32)$$

где m – концентрация взвешенного вещества в данном объеме воды; $k_{d(i)}$ – коэффициент распределения.

Скорость установления сорбционного равновесия для различных растворенных веществ и минеральных фаз может сильно варьировать. В случае взвесей и донных отложений для достижения полного сорбционного равновесия достаточно, по-видимому, 20–30 суток [Кузнецов, Щебетковский, 1971; Nyffeler et al., 1984], но в условиях гидродинамически активной среды 80–90% компонентов сорбируется на внешней поверхности минералов в течение нескольких часов. При наличии на поверхности сорбента активных центров с разной энергией связи кинетика установления сорбционного равновесия может быть представлена в форме двух различающихся по скорости процессов: быстрого, продолжающегося не более 2–3 суток, и медленного, идущего в течение 10–20 суток [Magruga et al., 1988].

1.2.3. Процессы соосаждения

В процессе образования твердой фазы в ее состав могут входить примеси, присутствующие в маточном растворе в таких концентрациях, при которых осаждение их собственных фаз невозможно. Явление захвата примесей образующимися из растворов твердыми фазами получило название соосаждение. В природной обстановке соосаждение играет важную роль, особенно в миграции микроэлементов.

Весьма упрощенно соосаждение можно описать как двухстадийный процесс. На первом этапе происходит адсорбция примесных компонентов раствора на растущей “слой за слоем” поверхности твердой фазы. Второй этап соответствует переходу поверхностных атомов (молекул, ионов) в объем твердой фазы в результате образования нового поверхностного слоя. В силу того, что на свойства поверхностных атомов (молекул, ионов) параметры кристаллической решетки не накладывают жестких

ограничений, адсорбция характеризуется меньшей селективностью, чем изоморфное замещение в объемной фазе осадка. Поэтому переход адсорбированных поверхностных компонентов в объемную фазу сопровождается фракционированием, которое проявляется в удалении атомов (молекул, ионов), увеличивающих дефектность кристаллической решетки и ее свободную энергию, обратно в раствор. С возрастанием скорости осаждения твердой фазы фракционирование уменьшается, что ведет к образованию менее раскристаллизованных и более загрязненных осадков. В процессе старения осадков продолжается отторжение чужеродных атомов (молекул, ионов), которые могут не только переходить в растворенное состояние, но и создавать микроскопические выделения собственных фаз, если концентрации соответствующих компонентов в интермицеллярном растворе превышают их растворимость.

Простейшая модель соосаждения микрокомпонента A с макрокомпонентом B основана на допущении

$$\frac{dm_A}{dm_B} = \lambda_A \frac{a_A}{a_B}, \quad (1.33)$$

где m_A и m_B – масса компонентов A и B в осадке $(A,B)X$; λ_A – коэффициент распределения микрокомпонента A между образующейся твердой фазой и раствором; a_A и a_B – активность компонентов A и B в растворе. Поскольку изменение масс A и B в составе твердой фазы пропорционально изменению их концентраций в растворе:

$$dm_A = -Vd[A], \quad (1.34)$$

$$dm_B = -Vd[B], \quad (1.35)$$

где V – объем раствора, $[]$ – концентрации, то, выражая активность растворенных компонентов через концентрации и коэффициенты активности f_i

$$a_i = [i]f_i, \quad (1.36)$$

вместо (1.33) получим уравнение

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \lambda_A^* \frac{[A]}{[B]}, \quad (1.37)$$

где $\lambda_A^* = \lambda_A (f_A / f_B)$. В большинстве интересных для геохимии случаев осаждение твердых фаз не вызывает сильной трансформации состава растворов, сопровождающейся существенным изменением коэффициентов активности (за исключением выделения соляных отложений из рассолов). Поэтому эффективный коэффициент распределения λ_A^* , как правило, можно считать постоянной величиной. Интегрирование (1.37) приводит к логарифмическому закону Дернера–Госкинса [Doerner, Hoskins, 1925]:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = \lambda_A^* \ln \frac{[B]}{[B]_0}, \quad (1.38)$$

где $[A]_0$, $[B]_0$ и $[A]$, $[B]$ – концентрации компонентов A и B в растворе до и после образования некоторого количества осадка $(A,B)X$. При этом содержание компонентов A и B в твердой фазе может быть вычислено по изменению состава раствора:

$$x_A = \frac{\Delta[A]}{\Delta[A] + \Delta[B]} = \frac{\Delta[A]}{\Delta[X]}, \quad (1.39)$$

$$x_B = \frac{\Delta[B]}{\Delta[A] + \Delta[B]} = \frac{\Delta[B]}{\Delta[X]}, \quad (1.40)$$

где x_A и x_B – мольные доли A и B в осадке $(A,B)X$.

Уравнение Дернера–Госкинса соответствует процессу квазиравновесного соосаждения, когда в каждый момент времени между раствором, поверхностным и подповерхностным слоями твердой фазы успевает установиться равновесие. При увеличении скорости образования твердой фазы коэффициент распределения может как снижаться, так и увеличиваться [Lorens, 1981]. Величина λ_A^* зависит, помимо всего прочего, от присутствия в растворе некоторых компонентов, играющих роль катализаторов или ингибиторов осаждения твердых фаз. В ряде случаев учет этого фактора позволяет заметно улучшить теоретическое описание процесса соосаждения. Например, при обработке экспериментальных данных по соосаждению стронция с карбонатом кальция в морской воде по уравнению Дернера–Госкинса в уравнении (1.38) появляется значительный свободный член, которого согласно теории быть не должно, но при допущении простейшей линейной связи величины λ_{Sr}^* с концентрацией растворенного магния ($[Mg^{2+}]$, мМ)

$$\lambda_{Sr}^* = 0.91(1 - 0.0077[Mg^{2+}]) \quad (1.41)$$

он уменьшается с 0.24 до 0.007, а коэффициент корреляции возрастает от 0.959 до 0.973 [Савенко, 2004].

Адекватное теоретическое описание процесса соосаждения представляет чрезвычайно сложную задачу и в практике геохимических исследований эффективным альтернативным приемом служит использование эмпирических закономерностей.

1.3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРОВ

Среди многочисленных и разносторонних исследований геохимических барьеров особое место занимают работы по экспериментальному моделированию, которые

имеют фундаментальное значение, поскольку прямо или косвенно затрагивают физико-химические механизмы функционирования геохимических барьеров и создают основу для их практического применения.

В природе миграция химических элементов происходит при одновременном действии многих факторов, влияние которых в отдельности только по данным натуральных наблюдений оценить трудно. С математической точки зрения, если изучаемое явление u зависит от некоего множества факторов (x, y, \dots, z) , то для его описания – нахождения полного дифференциала – необходимо знание частных производных функции $u = f(x, y, \dots, z)$, т.е.

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{y, \dots, z = \text{const}} dx + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_{x, \dots, z = \text{const}} dy + \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)_{x, \dots, y = \text{const}} dz. \quad (1.42)$$

В геохимии функция u соответствует миграции химических элементов, и ее частные производные находят при неизменных значениях всех действующих факторов, кроме одного. В естественной среде подобные ситуации реализуются крайне редко, вследствие чего важную роль приобретает экспериментальное моделирование, проводимое при контролируемых условиях и позволяющее изучать действие отдельных факторов при постоянстве остальных.

1.3.1. 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. Под моделью в широком смысле понимают любой мысленный или условный образ какого-либо объекта, процесса или явления (“оригинала” или “прототипа” данной модели), используемый в качестве его заместителя [Советский..., 1985]. В научных исследованиях термин модель обычно применяют в двух вариантах [Закгейм, 1973]: 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.

Все модели должны быть более простыми и доступными для изучения по сравнению с оригиналом. Главное требование при построении модели заключается в сохранении подобия – постоянства отношений основных характеристик, позволяющего количественно переносить свойства модели на исследуемый объект (явление). Поскольку выбор основных отношений в большей или меньшей степени субъективен, необходима

верификация модели, т.е. сопоставление полученных при ее использовании данных со свойствами прототипа. В зависимости от задач исследований часто оказывается целесообразным описывать и анализировать один и тот же объект (явление) с помощью разных моделей. При этом для достоверных количественных выводов по той или иной модели необходимо находить оптимальную степень приближения модельных представлений к оригиналу, поскольку уточнения при использовании более сложных моделей могут не оправдывать затраты на проведение усложнений.

В соответствии с двумя видами моделей различают два направления моделирования: экспериментальное¹ и теоретическое. Экспериментальное моделирование 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. Жариковым [1976] и Д.В. Гричуком [2000], и включает в себя четыре последовательных этапа, образующих цикл (рис. 1.4).

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.

¹ В общем случае эксперимент представляет собой метод познания, при котором изучение тех или иных объектов (явлений) осуществляется с помощью контролируемых воздействий непосредственно на них, а также на их материальные и мысленные модели. Однако в геохимии область экспериментального моделирования обычно ограничивается искусственным воспроизведением и исследованием природных процессов и их продуктов [Жариков, 1976]. В связи с этим в настоящей работе под экспериментальным моделированием мы будем подразумевать исключительно соответствующие исследования, проводимые с материальными образами объектов (явлений).

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.

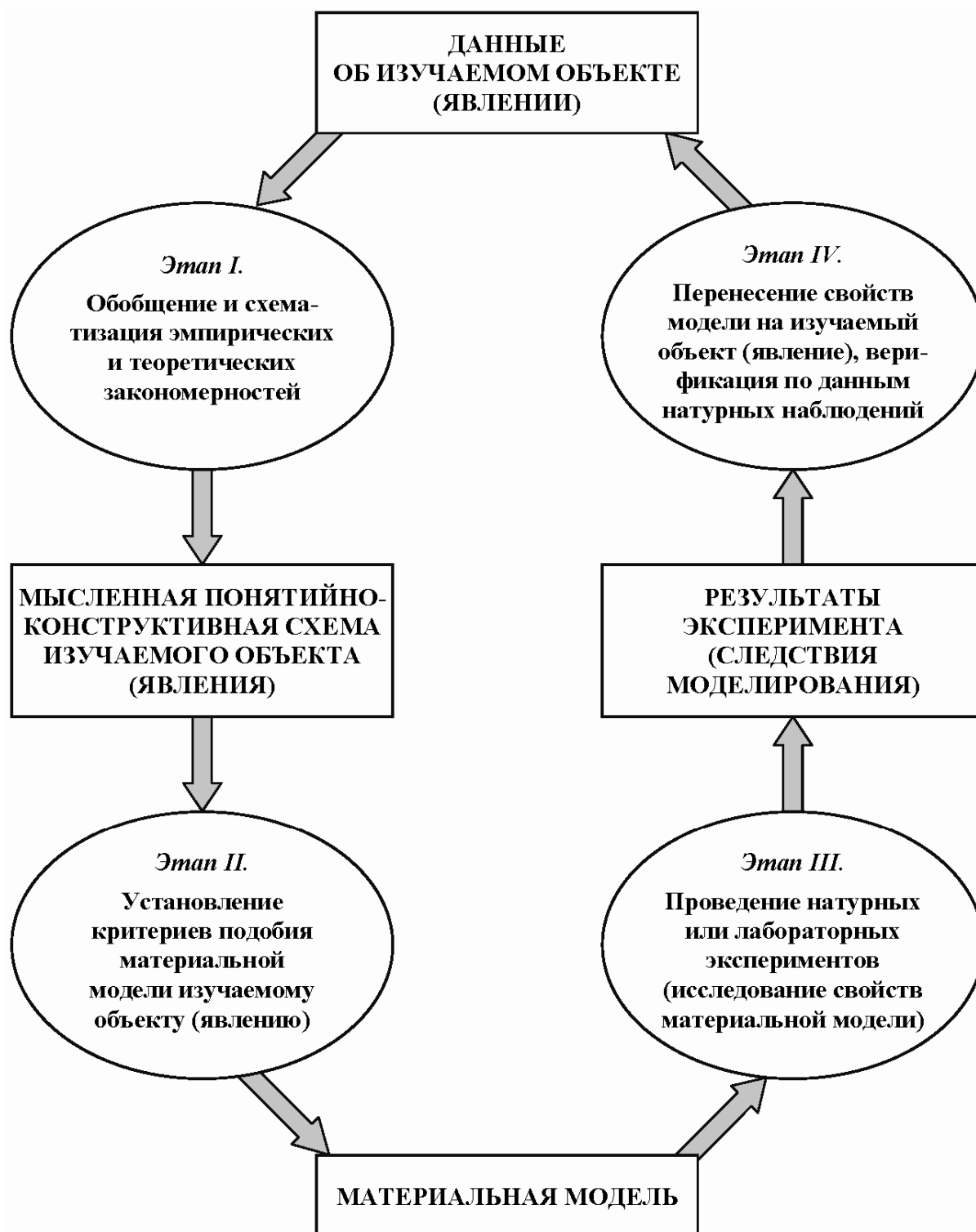


Рис. 1.4. Методологическая схема экспериментального моделирования

В зависимости от того, включается ли время в число учитываемых факторов, различают три вида экспериментального моделирования: равновесное, кинетическое и динамическое.

Равновесное экспериментальное моделирование преследует цель выявить соответствие определенных равновесных свойств (состояний) материальной модели тем или иным внешним условиям. Хотя время в данном случае формально не входит в число действующих факторов, для суждения о достижении равновесия необходимы сведения о временной зависимости характеристик модели, для которых в равновесном состоянии наблюдается постоянство во времени. При этом ограниченная длительность экспериментов не позволяет достоверно установить, какое именно существует равновесие – стабильное или метастабильное.

При *кинети́ческом* экспериментальном моделировании изучается временная зависимость свойств материальной модели при контролируемых (постоянных или изменяемых) параметрах состояния.

Задача *динамического* экспериментального моделирования состоит в исследовании пространственно-временных свойств материальных моделей. Это самый трудоемкий вид моделирования геохимических процессов, поскольку используемые материальные модели, помимо химического подобия оригиналу, должны обладать подобием динамических (гидродинамических, газодинамических) характеристик.

Наиболее сложный методический вопрос экспериментального моделирования низкотемпературных геохимических процессов – подобие² используемых материальных моделей изучаемым объектам (явлениям). 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:

² Подобие – это условие, при котором возможен количественный перенос результатов опыта с модели на оригинал [Закгейм, 1973].

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 элементарных³ 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 одинаковые 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 компонентов через

³ Элементарным является такой процесс, который не сопряжен ни в пространстве, ни во времени с каким-либо другим процессом.

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 является растворение гипса, на растворимость которого слабо влияет температура [Santschi et al., 1983; Савенко, 2001б].

Согласно (1.14), отношение межфазных потоков компонента i в природном объекте-оригинале F_i^{nat} и его материальной модели F_i^{mod} равно

$$\frac{F_i^{nat}}{F_i^{mod}} = \frac{\delta^{mod} D_i^{nat} ([i]_{насыщ} - [i]^{nat})}{\delta^{nat} D_i^{mod} ([i]_{насыщ} - [i]^{mod})}, \quad (1.43)$$

где D_i – коэффициент молекулярной диффузии компонента i в водной среде; δ – эффективная толщина водного пограничного слоя; $[i]$ – концентрация компонента i в водной среде, $[i]_{насыщ}$ – то же в состоянии насыщения по твердой фазе; mod и nat – индексы, указывающие на принадлежность к модели и объекту-оригиналу. Если экспериментальное моделирование проводится при температуре и химическом составе водной среды, соответствующих объекту-оригиналу, отношение потоков компонента i через границу твердой и жидкой фаз будет равно отношению толщины водных пограничных слоев, зависящей от гидродинамических характеристик водной среды (интенсивности перемешивания)⁴:

$$\frac{F_i^{nat}}{F_i^{mod}} = \frac{\delta^{mod}}{\delta^{nat}}. \quad (1.44)$$

Имея данные о величине δ^{nat} в природном объекте, полученные путем измерения *in situ* скорости растворения гипса или другой твердой фазы, в лабораторных условиях можно подобрать такой режим перемешивания раствора, при котором $\delta^{mod} = \delta^{nat}$. Тогда $F_i^{nat} = F_i^{mod}$ и процессы межфазного переноса компонента i в материальной модели и природном объекте обладают подобием.

1.3.2. Методические вопросы экспериментального моделирования сорбционно-осадительных геохимических барьеров

Все методические вопросы экспериментального моделирования сорбционно-осадительных геохимических барьеров связаны с изучением трех типов процессов: осаждения–растворения твердых минеральных фаз, сорбции–десорбции и соосаждения.

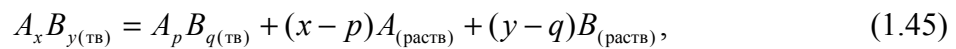
⁴ Экспериментальное моделирование можно проводить и при температуре, отличающейся от таковой для природного объекта, но тогда необходимо учитывать температурную зависимость коэффициента молекулярной диффузии и растворимости реперной твердой фазы.

Первоочередная задача состоит в выяснении применимости к описанию этих процессов равновесного (квазиравновесного) подхода. При положительном ответе на данный вопрос равновесные состояния природного объекта (явления) и его материальной модели полностью идентичны, и технически решение задачи упрощается. Конечно, при этом должны быть исключены все метастабильные равновесия, поскольку в зоне гипергенеза широко распространено сосуществование равновесных и неравновесных состояний. Например, протекающие практически мгновенно ионные взаимодействия в природных водах, включая комплексообразование, являются равновесным процессом, 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. На начальном этапе планирования экспериментального исследования необходимо четко определить, какие процессы в природном объекте (явлении) и материальной модели соответствуют равновесному приближению.

Один из наиболее сложных случаев экспериментального моделирования представляет взаимодействие труднорастворимых минералов с водными растворами, при котором в реакцию вступают только поверхностные слои твердой фазы толщиной <0.01 мкм, тогда как основная ее масса остается в кинетической изоляции благодаря образованию защитного слоя вторичного стабильного минерала и низкой скорости диффузии реагирующих веществ в твердой фазе. Поэтому при изучении растворимости необходимо знать, с какой именно твердой фазой раствор находится в равновесии: исходной или продуктом ее трансформации. Ответ на этот вопрос можно получить из экспериментов, проводимых при разном соотношении масс твердой фазы (m) и раствора (V). При $m/V \rightarrow \infty$ раствор будет равновесен с исходной твердой фазой, имея постоянный состав. Для установления области равновесия необходимо экспериментально определить величину отношения m/V , выше которой состав раствора перестает изменяться. На практике удобным способом достижения равновесия является медленная фильтрация раствора через достаточно длинную колонку, наполненную

твердой фазой. Равновесными будут самые первые порции раствора на выходе. Однако чтобы убедиться в этом, необходимо, во-первых, предварительно оценить скорость взаимодействия твердой фазы с раствором в специально поставленных кинетических экспериментах и, во-вторых, выполнить серию опытов с разным соотношением высоты колонки и скорости фильтрации для нахождения максимального значения последней, ниже которого первые порции выходящего раствора имеют неизменный состав.

В силу ряда технических причин проведение экспериментов при больших отношениях m/V не всегда возможно и тогда не исключено, что раствор находится в равновесии не с исходной твердой фазой, а с продуктом ее трансформации, образующим тонкий слой поверхностной фазы. Поскольку относительное количество поверхностной фазы может быть крайне мало, ее идентификация традиционными методами затруднена⁵. Тогда весьма полезными могут оказаться косвенные методы, в частности метод добавок, заключающийся в определении стехиометрии изменения состава растворов при внесении разных количеств твердых фаз [Савенко, Савенко, 2009]. Например, если твердая фаза A_xB_y инконгруэнтно растворяется с образованием твердой фазы другого состава A_pB_q :



то концентрации компонентов A и B в растворе будут пропорциональны массе m внесенной в раствор твердой фазы A_xB_y :

$$[A] = k_m(x-p)m_{A_xB_y}, \quad (1.46)$$

$$[B] = k_m(y-q)m_{A_xB_y}, \quad (1.47)$$

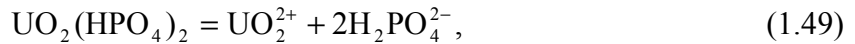
где k_m – доля прореагировавшей массы твердой фазы A_xB_y . Очевидно, что

$$\frac{[A]}{[B]} = \frac{x-p}{y-q}, \quad (1.48)$$

откуда по известным значениям x и y и измеренным концентрациям A и B можно определить соотношение стехиометрических коэффициентов p и q в новообразованной фазе. В итоге отсутствие равновесия между раствором и всем объемом твердой фазы не является непреодолимым препятствием для экспериментального моделирования низкотемпературного минералообразования, поскольку кинетически изолированная часть исследуемой системы может быть просто исключена из рассмотрения.

⁵ Если в опытах используется гранулометрическая фракция исходного минерала 10 мкм, а в равновесии с раствором находится только поверхностный слой толщиной 0.01 мкм, доля новообразованной фазы будет <0.02%, чего явно недостаточно для идентификации продуктов реакции методом стандартного рентгенофазового анализа. Поэтому идентичность дифрактограмм твердой фазы в начале и в конце опытов не может свидетельствовать о ее устойчивости в ходе экспериментов.

Если образующие твердую фазу компоненты не содержатся в растворе в больших количествах, по данным о растворимости можно определить тип процесса растворения (конгруэнтное или инконгруэнтное), а в некоторых случаях – сделать предварительные выводы о составе твердого продукта инконгруэнтного растворения. Так, на рис. 1.5 показано, что при растворении UO_2HPO_4 в морской воде с $\text{pH} > 7.5$ UO_2^{2+} и HPO_4^{2-} переходят в раствор в стехиометрическом соотношении 1 : 1 (конгруэнтное растворение)



тогда как при $\text{pH} < 7.5$ это соотношение изменяется до 2 : 1, что соответствует реакции

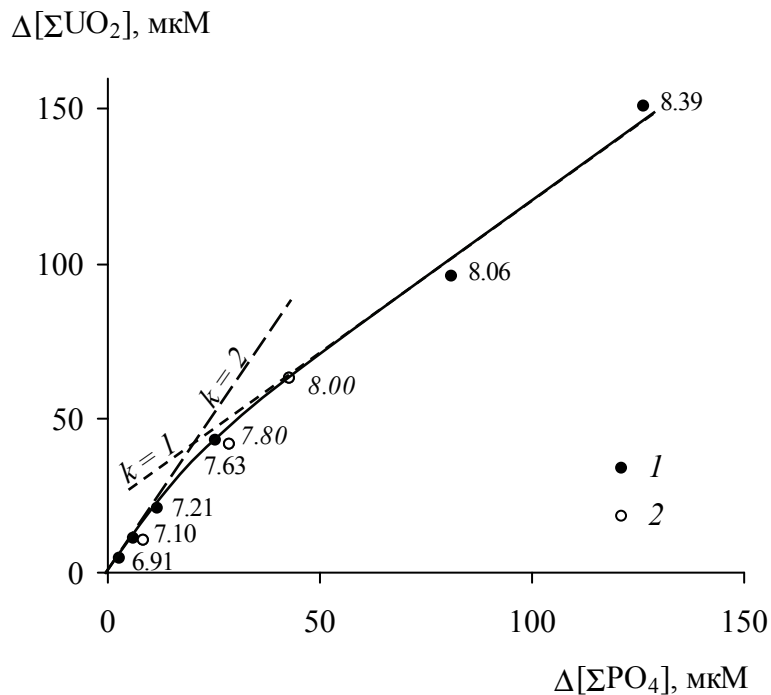
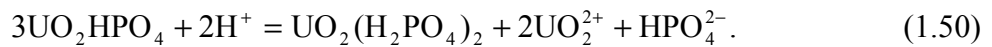


Рис. 1.5. Соотношение концентраций уранил- и фосфат-ионов, обусловленных растворением UO_2HPO_4 при различных значениях pH [Савенко, 2006]

1 – без добавления растворенных фосфатов, 2 – с добавлением растворенных фосфатов в количестве 40–100 мкМ. Подписи к точкам – равновесные значения pH

При проведении экспериментов по моделированию сорбционно-десорбционных процессов существует несколько важных правил, пренебрежение которыми может привести к ошибкам при интерпретации полученных данных. Прежде всего, необходимо исключить возможность образования любых твердых фаз, поскольку с ними из раствора способны удаляться (осаждаться и соосаждаться) значительные количества растворенных компонентов, а в ходе обработки результатов измерений эти потери

будут ошибочно отнесены к сорбции. Наибольшие сложности возникают при изучении сорбции компонентов, образующих труднорастворимые соединения, для которых неопределенность оценок произведений растворимости может достигать 1–2 порядков величины. Эту проблему легко решить путем приготовления пересыщенного по изучаемому компоненту раствора, который после формирования осадка длительное время (>1–2 мес.) выдерживают, отфильтровывают и в несколько раз разбавляют. В таком разбавленном растворе самопроизвольное образование твердых фаз гарантированно невозможно.

В природных водах содержание растворенных форм многих химических элементов, представляющих интерес для геохимии, находится на уровне $0.0n-n$ мкг/л. При таких концентрациях получить характеристики сорбционного равновесия (изотермы сорбции) с приемлемой точностью крайне сложно. Однако эксперименты можно проводить при более высоких концентрациях и, определив вид и параметры изотермы сорбции, использовать эти данные для экстраполяции в область низких концентраций (рис. 1.6).

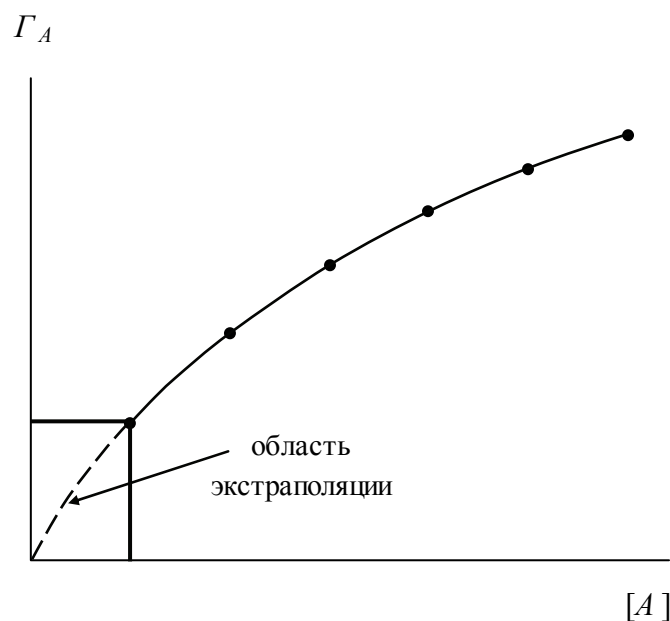


Рис. 1.6. Экстраполяция экспериментальных характеристик сорбционного равновесия в область низких концентраций

Точки соответствуют экспериментальным данным. Сплошная линия – функция $\Gamma_A = f([A])$, определенная по экспериментальным данным; штриховая линия – экстраполяция в область низких концентраций

Большое значение также имеет изучение кинетики сорбционно-десорбционных процессов. В основном сорбционные равновесия достигаются достаточно быстро, в

течение нескольких суток, но когда сорбция происходит на “внутренней поверхности” минералов (в межслоевом пространстве глинистых минералов или каналах в структурах цеолитов), время установления равновесия может существенно возрасти. При приближении к состоянию равновесия изменение состава раствора может идти настолько медленно, что обнаружить его можно только при интервалах экспозиции проб в несколько суток.

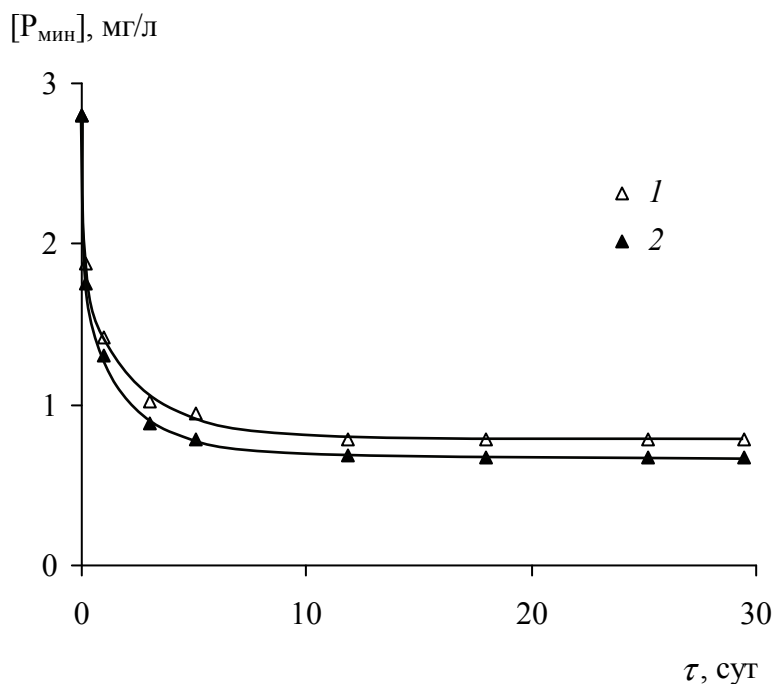


Рис. 1.7. Кинетика сорбции минерального фосфора на гидроксиде железа из воды Можайского водохранилища
 $1 - \text{pH} = 8.02, 2 - \text{pH} = 8.25$

Для компонентов, присутствующих в растворах в разных формах, кинетика сорбции может быть осложнена изменением соотношения сорбированных форм с течением времени. Так, при типичной кинетике сорбции минерального фосфора на гидроксиде железа (III) (рис. 1.7) вид изотермы сорбции через 1 и 22 суток принципиально различается (рис. 1.8): вначале он соответствует классической форме изотермы Лэнгмюра, тогда как впоследствии принимает форму сложной кривой с двумя плато [Савенко, Ерофеева, 1999]. Наблюдаемые особенности изменения формы изотермы сорбции во времени могут быть объяснены тем, что относительная скорость адсорбции ионов PO_4^{3-} больше, чем HPO_4^{2-} , и в области высоких концентраций фосфатов состав поверхностного адсорбционного комплекса трансформируется согласно реакции



где X – атом Fe^{3+} на поверхности твердой фазы. Реакция (1.51) отражает как возрастание pH с 8.1 до 8.4, так и значительное (в 1.5 раза) увеличение предельной емкости поглощения по второй ступени, когда происходит замещение двух адсорбированных ионов PO_4^{3-} тремя адсорбированными ионами HPO_4^{2-} .

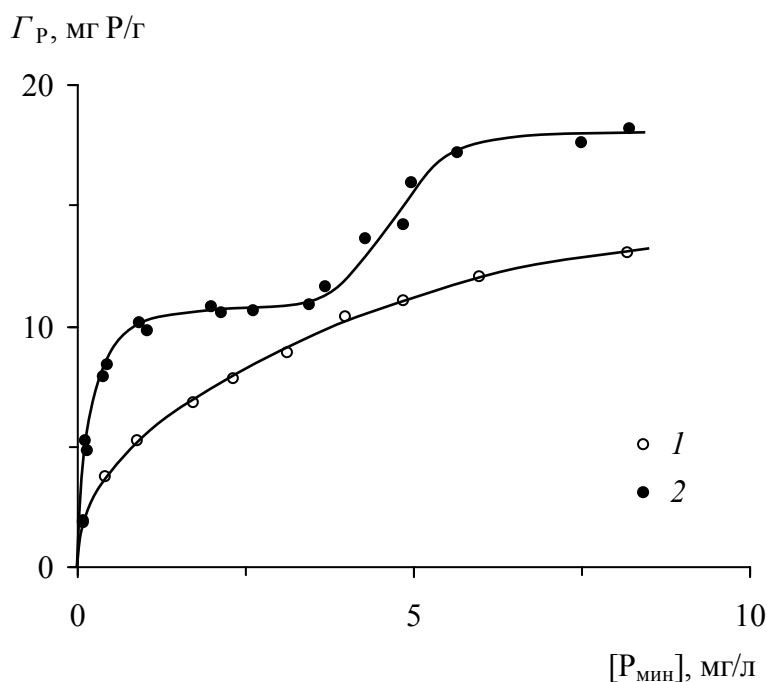
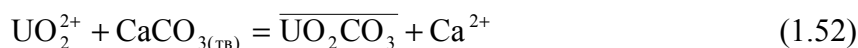


Рис. 1.8. Изотермы сорбции минерального фосфора на гидроксиде железа из воды Можайского водохранилища

1 – через 1 сутки, pH = 8.10±0.03; 2 – через 22 суток, pH = 8.40±0.03

Очевидно, что для получения корректных результатов экспериментальное моделирование сорбционно-десорбционных процессов должно включать изучение кинетики.

Во многих экспериментальных работах отмечалось влияние на величину сорбции отношения масс сорбента и раствора. Этот факт не подвергается сомнению, однако существование данной взаимосвязи не следует из теории сорбции. Поэтому не вполне ясно, является ли отношение масс сорбента и раствора независимым фактором сорбции или же оно влияет опосредованно через известные параметры сорбционного равновесия. Некоторые данные свидетельствуют в пользу второго предположения. В частности, при изучении сорбции уранила на кальците из растворов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ [Савенко, 2001a] в результате образования поверхностного комплекса $\overline{\text{UO}_2\text{CO}_3}$ и вытеснения в раствор ионов Ca^{2+}



удельное сорбционное поглощение не зависело от соотношения масс твердой фазы и раствора, но снижалось при увеличении концентрации кальция (рис. 1.9). При этом при переходе к активностям ионов UO_2^{2+} и Ca^{2+} все экспериментальные точки описывались единым уравнением

$$\Gamma_{\text{U(VI)}} = k \frac{a_{\text{UO}_2^{2+}}}{a_{\text{Ca}^{2+}}}, \quad (1.53)$$

вытекающим из реакции адсорбции (рис. 1.10).

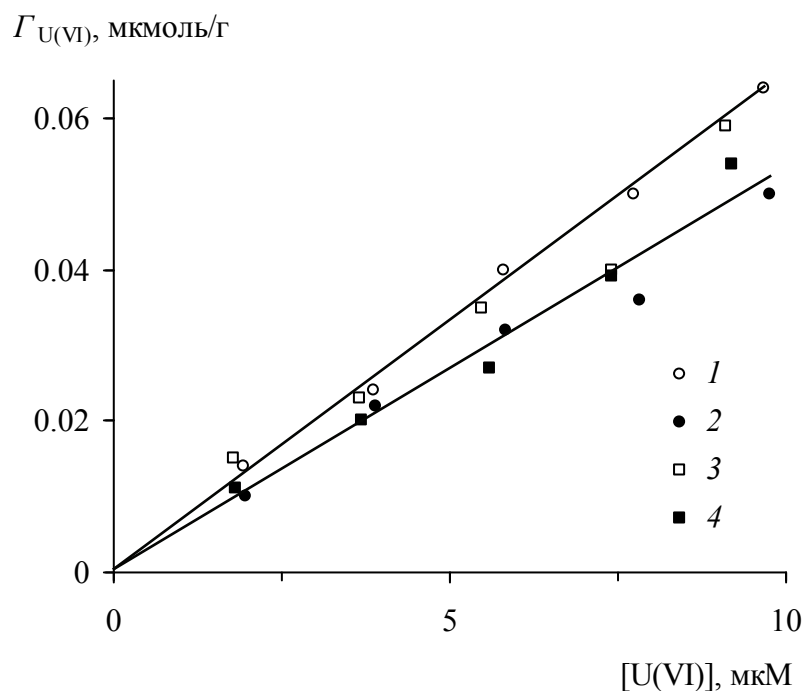


Рис. 1.9. Зависимость удельной сорбции урана (VI) на карбонате кальция от его равновесной концентрации в растворе

1 – отношение твердая фаза : раствор 1 : 200, 1 мМ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; 2 – то же, 21 мМ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$;
3 – отношение твердая фаза : раствор 1 : 67, 1 мМ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; 4 – то же, 21 мМ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Увеличение количества твердой фазы на единицу объема раствора может сопровождаться закономерным изменением pH, что наблюдалось, например, при изучении сорбции минерального фосфора на кальците и арагоните из морской воды [Савенко, 2001d]. В этом случае главным фактором, контролирующим сорбцию, служит кислотность среды, тогда как зависимость от массового содержания сорбента вторична.

Следует отметить, что в химической литературе опубликовано огромное число исследований сорбции различных веществ на минералах и горных породах из водных растворов так называемых фоновых электролитов (NaCl , NaNO_3 , NaClO_4 , KCl и др.),

используемых для создания определенной ионной силы и величины рН. Однако для геохимии результаты этих работ имеют весьма ограниченное приложение, поскольку состав растворов фоновых электролитов не соответствуют составу природных вод, являющихся многокомпонентными растворами.

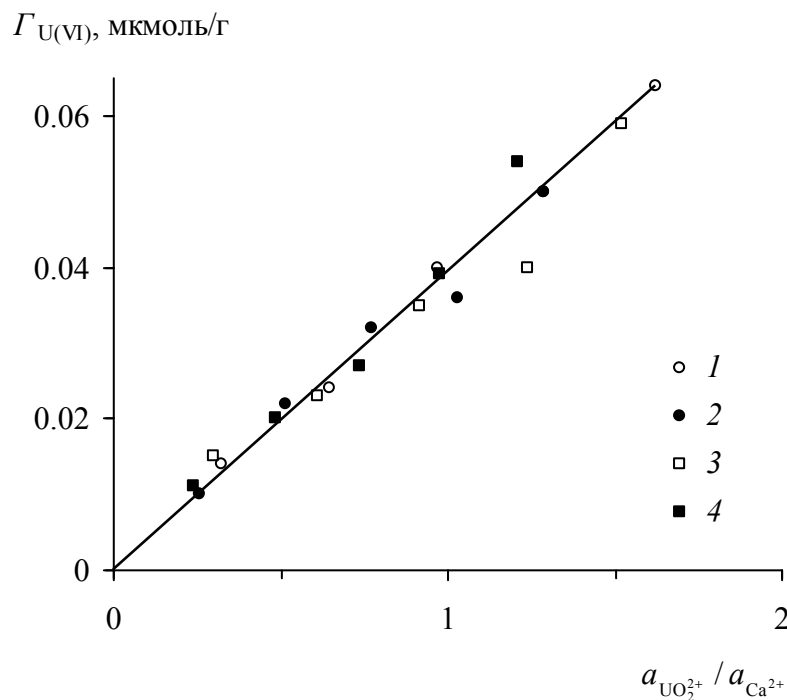


Рис. 1.10. Зависимость удельной сорбции урана (VI) на карбонате кальция от отношения активностей ионов UO_2^{2+} и Ca^{2+}

1 – отношение твердая фаза : раствор 1 : 200, 1 мМ $Ca(NO_3)_2$; 2 – то же, 21 мМ $Ca(NO_3)_2$;
3 – отношение твердая фаза : раствор 1 : 67, 1 мМ $Ca(NO_3)_2$; 4 – то же, 21 мМ $Ca(NO_3)_2$

При изучении сорбции на свежесформированных тонкодисперсных фазах возникают технические сложности, связанные с уменьшением удельной площади поверхности осадков в процессе старения, сопровождающимся снижением величины максимальной адсорбции. Например, в опытах Г.Д. Супаташвили с соавторами [1977] сорбция меди за 19 суток старения гидроксида железа снизилась почти в 2 раза (рис. 1.11). Поэтому, если зависимость адсорбционной емкости осадков от времени их старения или сорбция на свежесозданных твердых фазах не являются предметом исследования, для получения воспроизводимых результатов свежесформированные тонкодисперсные фазы рекомендуется предварительно выдерживать в маточном растворе в течение нескольких месяцев и проводить многократное чередование нагревания и охлаждения.

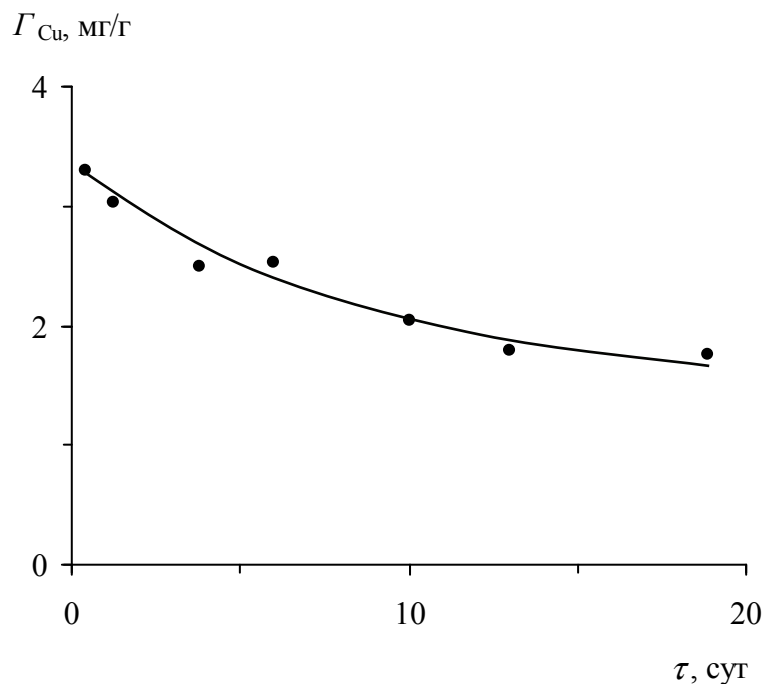


Рис. 1.11. Изменение величины сорбции меди на гидроксиде железа (III) в процессе старения осадка

Начальная концентрация меди в растворе – 200 мкг/л; отношение масс твердой фазы и раствора – 1 : 50 000

Существенные затруднения при экспериментальном моделировании сорбционных процессов создает присутствие в составе природных материалов адсорбированных химических элементов. Общая емкость поглощенного комплекса речных взвесей и донных отложений пресноводных водоемов, представленного катионами основного солевого состава, изменяется от 1–2 до 60–70 мг-экв/100 г при среднем значении ~28 мг-экв/100 г [Савенко, Савенко, 2016]. При обычном для сорбционных экспериментов отношении масс твердой фазы и раствора 1 : 10 и условии полной десорбции адсорбированных катионов их концентрация может достигать 30 и даже 60–70 мг-экв/л, что превышает минерализацию большей части рек мира. Для полного замещения поглощенного комплекса необходимо многократное воздействие достаточно концентрированных растворов (≥ 1 г-экв/л), поэтому данная оценка соответствует верхнему пределу изменений концентраций компонентов основного солевого состава. Тем не менее, сорбционно-десорбционное взаимодействие почв и рыхлых осадочных пород с используемыми в экспериментах растворами может приводить к ощутимым изменениям состава последних, особенно когда они содержат в заметных количествах ионы водорода или многозарядные катионы. Для микроэлементов с содержанием в поглощенном комплексе осадочных пород, речных взвесей и донных отложений

водоемов порядка $0,1-10$ мкг/г эти эффекты могут быть еще больше. Присутствие сорбированных элементов в природных материалах обуславливает необходимость проведения “холостых” опытов с целью определения уровня изменений состава растворов, вызванных взаимодействием с твердой фазой.

При одновременном протекании сорбции и осаждения труднорастворимых соединений весьма эффективен метод добавок, состоящий в последовательном увеличении массы твердой фазы при фиксированном объеме раствора или постановке серии опытов с разным массовым отношением твердая фаза : раствор [Савенко, 2005е].

Рассмотрим процесс добавления небольших навесок твердой фазы AX к раствору BY , один из компонентов которого – ион B^{z+} – образует труднорастворимую фазу BX . Растворение AX приводит к росту концентрации ионов X^{z-} до некоторого постоянного значения, соответствующего состоянию насыщения по одной из двух твердых фаз: AX или BX . При этом идет пропорциональное поступление в раствор ионов A^{z+} и X^{z-} :

$$\Delta[A^{z+}] = \Delta[X^{z-}], \quad (1.54)$$

и удаление иона B^{z+} не наблюдается ни вследствие образования собственной твердой фазы BX , ни за счет сорбции на твердой фазе AX , которая полностью растворяется.

В дальнейшем процесс может развиваться по двум вариантам.

1. При увеличении массы навески AX состояние насыщения по этой твердой фазе достигается раньше, чем по BX . Тогда после достижения произведения растворимости AX

$$L'_{AX} = ([A^{z+}]_0 + \Delta[A^{z+}])[X^{z-}], \quad (1.55)$$

где $[A^{z+}]_0$ – содержание ионов A^{z+} в исходном растворе, $[X^{z-}] = \Delta[X^{z-}]$, т.к. ионы X^{z-} изначально в растворе отсутствуют, концентрация X^{z-} становится постоянной и собственная фаза BX образовываться не может. Но с этого момента в системе остается нерастворившаяся фаза AX , на которой происходит сорбция иона B^{z+} , описываемая изотермой сорбционного поглощения, имеющей, например, вид изотермы Лэнгмюра:

$$\Gamma_B = \Gamma_\infty \frac{K_B[B^{z+}]}{1 + K_B[B^{z+}]}, \quad (1.56)$$

где $[B^{z+}]$ – равновесная концентрация иона B^{z+} , установившаяся после добавления Δm нерастворившейся фазы AX ; Γ_∞ – удельная обменная емкость AX ; K_B – коэффициент пропорциональности. Общее количество поглощенного иона B^{z+} пропорционально разности его исходной ($[B^{z+}]_0$) и равновесной концентраций в растворе:

$$\Gamma_B \Delta m_{AX} = V([B^{z+}]_0 - [B^{z+}]) = -V\Delta[B^{z+}], \quad (1.57)$$

где $\Delta m_{AX} = m_{AX} - m'_{AX}$ – разность общей массы добавленной в раствор твердой фазы AX и массы растворившейся навески, V – объем раствора. Отсюда получим уравнение связи между изменением концентрации иона B^{z+} в растворе и массой нерастворившейся фазы AX :

$$\frac{\Delta m_{AX}}{V} = -\frac{1 + K_B([B^{z+}]_0 + \Delta[B^{z+}])}{\Gamma_{\infty} K_B \left(1 + \frac{[B^{z+}]_0}{\Delta[B^{z+}]}\right)}. \quad (1.58)$$

Зависимость величины удаления иона B^{z+} из раствора от массы добавленной навески AX будет иметь вид, изображенный на рис. 1.12а.

2. При увеличении массы навески AX состояние насыщения по BX достигается раньше, чем по AX . После достижения произведения растворимости BX

$$L'_{BX} = [B^{z+}]_0 [X^{z-}] \quad (1.59)$$

концентрация иона B^{z+} будет линейно уменьшаться за счет выпадения собственной фазы BX , но одновременно будет увеличиваться концентрация растворенного иона A^{z+} :

$$AX + B^{z+} = BX + A^{z+}, \quad (1.60)$$

или

$$-\Delta[B^{z+}] = \Delta[A^{z+}]. \quad (1.61)$$

Осаждение BX будет продолжаться до момента достижения произведения растворимости AX :

$$L'_{AX} = L'_{BX} \frac{[A^{z+}]_0 + \Delta[A^{z+}]}{[B^{z+}]_0 + \Delta[B^{z+}]}. \quad (1.62)$$

В этих условиях твердые фазы AX и BX существуют одновременно, но при последующем добавлении AX осаждение новых количеств BX происходить уже не может. Наоборот, ранее выпавшая фаза BX будет растворяться в результате сорбции иона B^{z+} на вновь добавляемых порциях AX . При дальнейшем увеличении массы навески AX может возникнуть ситуация, когда валовая обменная емкость сорбента будет превышать количество иона B^{z+} , осажденного в форме BX :

$$\Gamma_B \Delta m_{AX} > m_{BX}. \quad (1.63)$$

С этого момента сорбционная иммобилизация иона B^{z+} будет описываться изотермой сорбции вида (1.56), и форма зависимости $\Delta[B^{z+}]$ от массы навески AX на данном этапе будет аналогичной первому случаю (рис. 1.12б).

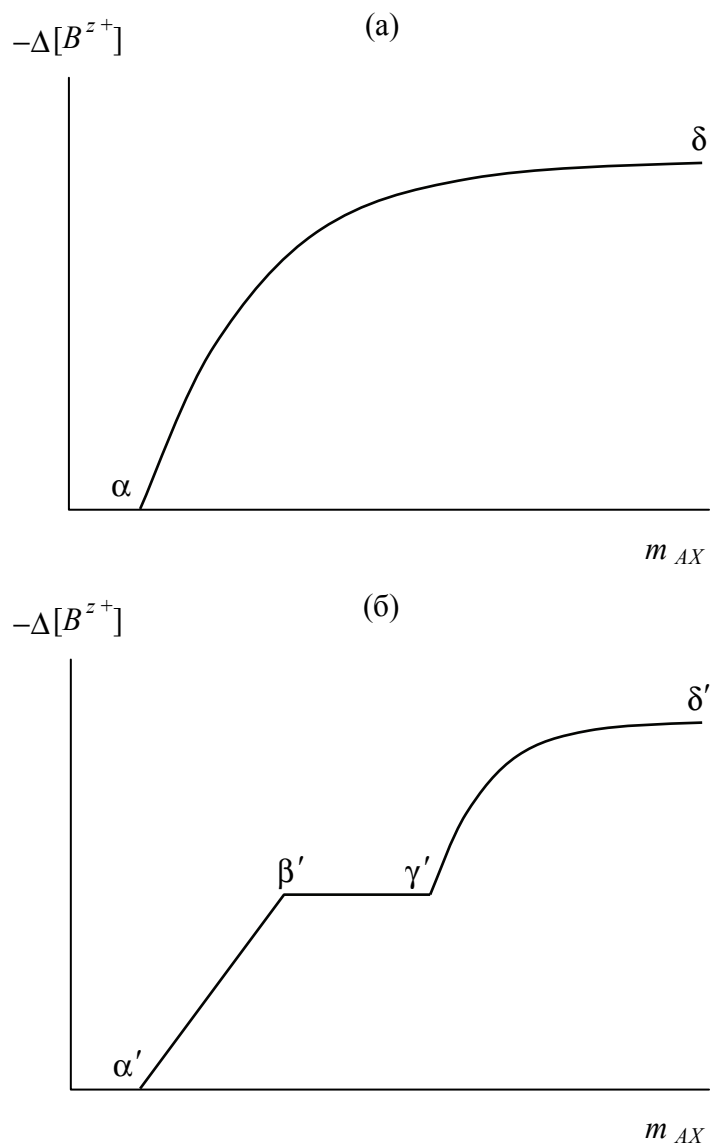


Рис. 1.12. Схемы изменения величины удаления иона B^{z+} из раствора BX с ростом массы навески твердой фазы AX

(а) случай сорбционной иммобилизации иона B^{z+} в отсутствие осаждения твердой фазы BX : отрезок $0-\alpha$ – полное растворение навески AX ; точка α – достижение состояния насыщения по твердой фазе AX ; отрезок $\alpha-\delta$ – сорбция иона B^{z+} на нерастворившейся навеске AX ; точка δ – предельная величина сорбционного удаления иона B^{z+}

(б) случай химического осаждения собственной фазы BX с последующей сорбционной иммобилизацией иона B^{z+} при взаимодействии с AX : отрезок $0-\alpha'$ – полное растворение навески AX ; точка α' – достижение состояния насыщения по твердой фазе BX ; отрезок $\alpha'-\beta'$ – осаждение твердой фазы BX ; точка β' – достижение состояния насыщения по твердой фазе AX ; отрезок $\beta'-\gamma'$ – растворение твердой фазы BX за счет сорбции иона B^{z+} на вновь добавляемых порциях твердой фазы AX ; точка γ' – равенство валовой обменной емкости твердой фазы AX количеству иона B^{z+} , осажденного в форме BX ; отрезок $\gamma'-\delta'$ – сорбция иона B^{z+} на AX при полном растворении твердой фазы BX ; точка δ' – предельная величина сорбционного удаления иона B^{z+}

В техническом отношении экспериментальное моделирование процессов соосаждения в условиях, соответствующих природной обстановке, представляет собой чрезвычайно сложную задачу. В первую очередь это относится к проведению опытов в режиме квазистационарного протекания процесса, поскольку полученные таким образом результаты легче поддаются теоретическому анализу. Применение хемостатов, несомненно, оказывает помощь, однако очень трудно поддерживать динамическое равновесие между подводом реагентов, с одной стороны, и образованием зародышей твердой фазы с их последующим ростом – с другой. Поэтому чаще применяют более простую технику экспериментов, заключающуюся в создании начального состояния пересыщения с отбором и анализом либо интегральных проб осадков, либо проб, характеризующих отдельные временные интервалы течения процесса. По этой и ряду других причин, связанных со сложностью процесса соосаждения, для описания экспериментальных данных широко используются эмпирические закономерности.

Весьма эффективным методом моделирования процессов иммобилизации растворенных компонентов на геохимических барьерах служат фильтрационные эксперименты, в которых раствор известного состава фильтруется через колонки, наполненные твердой фазой. Последовательно отбирая на выходе из колонки пробы раствора объемом V , а затем определяя в них содержание C_i интересующего компонента i , строят график в координатах C_i-V и путем интегрирования находят количество компонента i , поглощенного в колонке (рис. 1.13а). При этом часто упускают из вида одно обстоятельство, пренебрежение которым может приводить к значительным ошибкам. В результате взаимодействия фильтрующегося раствора с материалом колонки первые его порции по составу могут сильно отличаться от исходного, что вызывает осаждение труднорастворимых соединений. При дальнейшей фильтрации эти новообразованные фазы растворяются, обеспечивая в силу низкой растворимости лишь небольшое, сравнимое с точностью аналитических измерений, превышение выходных концентраций компонента i над содержанием в исходном растворе (рис. 1.13б).

Рассмотренный пример указывает на важность разделения вкладов осадительной и сорбционной иммобилизации растворенных компонентов. С помощью рентгенофазового анализа можно идентифицировать новообразованные минералы, но при этом необходимо учитывать возможность их растворения, а также формирования тонкодисперсных рентгеноаморфных фаз, обнаружение которых традиционными

методами затруднительно. Кроме того, существует предел чувствительности рентгенофазового анализа и других инструментальных методов идентификации минералов. Косвенным признаком осадительной иммобилизации может быть необычная форма изотерм сорбции.

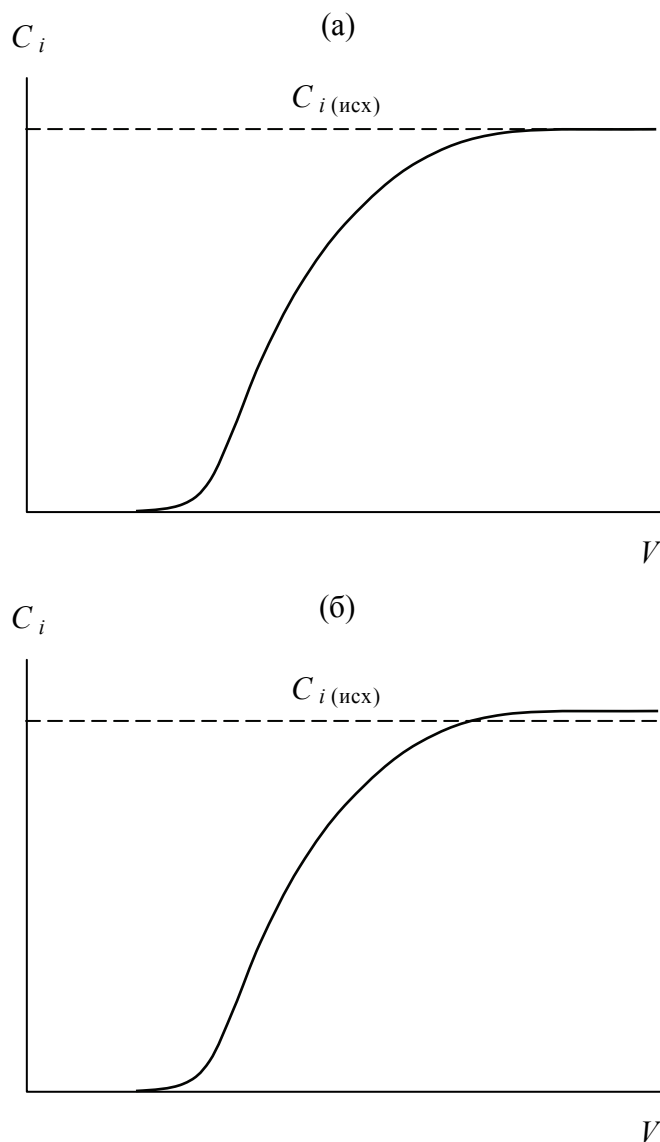


Рис. 1.13. Зависимости выходных концентраций растворенного компонента i от объема профильтрованного раствора в отсутствии растворения (а) и при растворении (б) вторичной твердой фазы, содержащей компонент i

Конечная скорость химического взаимодействия между поровым раствором и вмещающей средой обуславливает зависимость эффективности иммобилизации от скорости фильтрации. Если скорость фильтрации в экспериментах не ниже, чем на моделируемом геохимическом барьере, и скорость иммобилизации достаточно велика для того, чтобы достигалось локальное равновесие (квазиравновесная фильтрация), то

экспериментальные данные адекватно описывают реальный процесс. В этом случае необходимую информацию можно получить, определяя растворимость образующихся фаз и изучая параметры сорбционных равновесий. Во всех других случаях следует проводить тщательный анализ области применимости результатов эксперимента, для чего требуется знание скорости протекания процесса иммобилизации.

1.4. ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1

1. Геохимические барьеры представляют собой участки земного пространства, где на коротком расстоянии резко изменяется интенсивность миграции химических элементов. Одним из широко распространенных типов таких барьеров являются сорбционно-осадительные геохимические барьеры, в которых изменение интенсивности миграции химических элементов происходит в результате процессов осаждения–растворения твердых фаз, сорбции–десорбции и соосаждения–автолиза.

2. В природе миграция химических элементов осуществляется при одновременном действии многих факторов, значимость которых в отдельности оценить трудно, основываясь только на данных натуральных наблюдений. По этой причине важную роль приобретает экспериментальное моделирование при контролируемых условиях, позволяющее изучать действие отдельных факторов при постоянстве остальных параметров среды.

3. Моделирование разделяется на два вида: экспериментальное и теоретическое. Экспериментальное моделирование 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.

4. Экспериментальное моделирование включает четыре последовательных этапа, образующих цикл. На первом этапе после анализа эмпирических и теоретических характеристик изучаемого объекта (явления) строится его мысленная понятийно-конструктивная схема, в которой гипотетически выявляются главные действующие факторы и их взаимосвязи со свойствами (состояниями) изучаемого объекта (явления). Второй этап заключается в установлении критериев подобия модели оригиналу и создании соответствующей модели на основе мысленной понятийно-конструктивной схемы. На третьем этапе в ходе натуральных или лабораторных экспериментов при контролируемых внешних условиях исследуются свойства (состояния) материальной

модели. На четвертом этапе результаты эксперимента с помощью критериев подобия переносятся на оригинал и проводится их верификация, т.е. сопоставление свойств (состояний) модели с данными натурных наблюдений.

5. Возможность полного или частичного перенесения результатов экспериментального исследования физических моделей экзогенных геохимических процессов 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.

Глава 2

ЭПИТЕРМАЛЬНЫЙ ГЕОХИМИЧЕСКИЙ БАРЬЕР ПОДВОДНЫХ ГИДРОТЕРМ

2.1. ФОРМУЛИРОВКА ПРОБЛЕМЫ

Одним из важнейших достижений морской геологии стало открытие во второй половине XX в. подводных гидротермальных источников, обнаруженных во всех районах современного вулканизма Мирового океана: спрединговых зонах срединно-океанических хребтов и задуговых бассейнов, зонах субдукции, “горячих точках” океанических плит, областях мелководного вулканизма островных дуг [Богданов и др., 2006; German, Seyfried, 2014]. Наибольшая интенсивность подводной гидротермальной деятельности приурочена к осевым зонам срединно-океанических хребтов, где происходит формирование новой коры в результате излияния базальтовой магмы, поступающей из верхней мантии.

Образование подводных гидротермальных источников связано с циркуляцией морской воды по системе открытых трещин в остывающих базальтах при небольшом вкладе ювенильных магматических флюидов [Rona, 1984; Гричук, 2000]. К.Р. Герман и К.Л. Ван Дамм [German, Von Damm, 2003] по тепловому потоку оценили максимальную интенсивность поступления в океан высокотемпературных (350°C) гидротермальных растворов в $56 \text{ км}^3/\text{год}$. Это, по-видимому, соответствует верхнему пределу объема высокотемпературных растворов, поскольку учтенный тепловой поток включает также низкотемпературные гидротермы. Поступление низкотемпературных ($5\text{--}20^{\circ}\text{C}$) гидротермальных вод оценивается намного большей величиной: $20\text{--}520 \text{ тыс. км}^3/\text{год}$ [Nielsen et al., 2006], но характер их взаимодействия с морской водой принципиально отличается от высокотемпературных гидротерм и здесь нами не рассматривается. Более обоснованным представляется расчет С.Г. Нельсена с соавторами [Nielsen et al., 2006], которые по данным о химическом и изотопном балансе таллия в океанической коре определили величину потока высокотемпературных гидротерм в интервале $1.7\text{--}29.3 \text{ км}^3/\text{год}$ при наиболее вероятном значении $7.2 \text{ км}^3/\text{год}$. Несмотря на то, что в водном балансе океана вклад высокотемпературных гидротерм составляет $\sim 0.02\%$ объема речного стока ($40\,300 \text{ км}^3/\text{год}$), они играют важную геохимическую роль благодаря высоким концентрациям растворенных форм многих химических элементов. Для некоторых из них, например железа и марганца, концентрации в тысячи и десятки тысяч раз превышают содержание в материковом стоке и морской воде.

Физико-химическая сторона процесса взаимодействия морской воды с горячими базальтами детально рассмотрена Д.В. Гричуком [2000]. Проникающая по трещинам остывающих базальтов морская вода быстро нагревается и за счет нарушения гидростатического равновесия начинает двигаться вверх, что вызывает подсос в высокотемпературную зону новых порций холодной морской воды и появление конвективной циркуляции. Выделяется два этапа эволюции морской воды при ее взаимодействии с горячими базальтами океанского дна. На первом этапе (нисходящая ветвь) морская вода лишается растворенного молекулярного кислорода, происходит восстановление сульфатов до сероводорода, кислотность увеличивается до $\text{pH} = 3-4$ и ниже, содержание кремния, железа и марганца возрастает до 100 л мг/л , а цинка, меди и свинца увеличивается до 10 л мг/л . На втором этапе (восходящая ветвь) осуществляется трансформация высокотемпературного раствора в результате 1) медленного охлаждения при подъеме по трещинам, 2) смешения с холодной морской водой в верхних частях базальтовых массивов, 3) быстрого охлаждения и сброса давления непосредственно в местах разгрузки подводных гидротерм. Первые два процесса создают жильное сульфидное оруденение, последний – приводит к отложению на дне океана массивных сульфидных руд. В составе массивных сульфидных отложений остается не более 5% растворенных веществ, содержащихся в подводных гидротермальных источниках [Rona, 1984; Богданов и др., 2006]. Основная их масса рассеивается в водной толще, частично оставаясь в растворенном состоянии, а частично образуя автохтонные гидротермальные взвеси.

Выходящие на поверхность дна гидротермальные воды смешиваются с придонной морской водой, давая начало так называемым подводным гидротермальным плюмам. Вследствие высокой температуры и, соответственно, меньшей плотности по сравнению с морской водой плюмы обладают положительной плавучестью и поднимаются над дном на сотни метров, захватывая все новые порции морской воды и постепенно охлаждаясь. Подъем плюма прекращается, когда его плотность становится равной плотности окружающей морской воды и возникают условия нейтральной плавучести. Плюм горизонтально растекается и приобретает грибовидную форму (рис. 2.1). Такие плюмы имеют протяженность в десятки километров и легко обнаруживаются по высоким концентрациям марганца, железа, метана и аномально высокому отношению $^3\text{He}/^4\text{He}$ [Гордеев, Демина, 1979; Лисицын, 1983; Charlou et al., 1991; Kelley et al., 1998; Radford-Knoery et al., 1998].

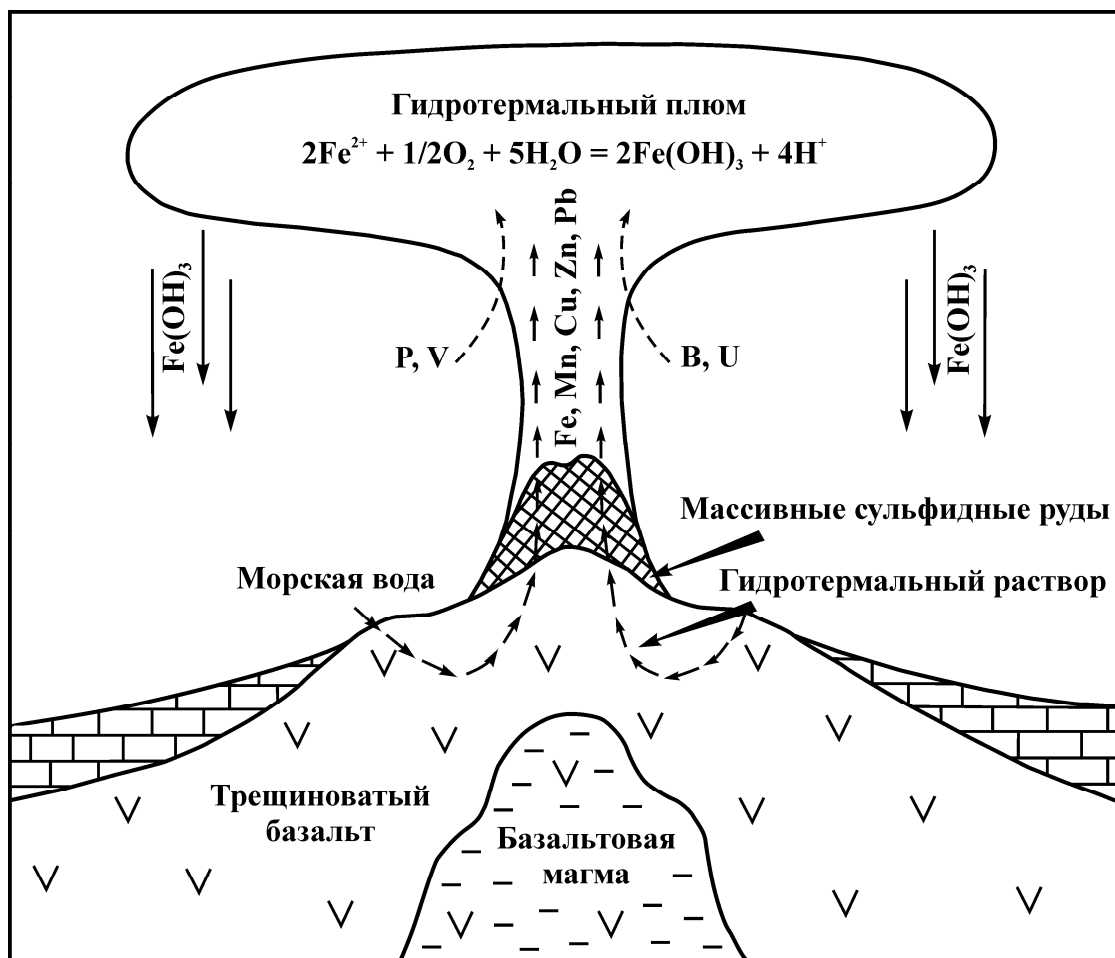


Рис. 2.1. Принципиальная схема конвективной гидротермальной системы

В подводных гидротермальных источниках отсутствуют магний, сульфатная сера и уран, тогда как концентрации ионов водорода, растворенных железа, марганца и кремния достигают 0,1–1 мМ [Лисицын и др., 1990; Гурвич, 1998; Гричук, 2000; Богданов, 2006]. Высокие концентрации железа и марганца обусловлены как повышенной кислотностью гидротермальных растворов, так и сильно восстановительной средой, в которой указанные элементы находятся в двухвалентном относительно подвижном состоянии.

В процессе образования подводных гидротермальных плюмов при смешении гидротермальных растворов с аэрированной морской водой среда становится слабощелочной и восстановительные условия сменяются окислительными. Это сопровождается быстрым окислением растворенного двухвалентного железа до труднорастворимых оксигидроксида железа (III)⁶, с которыми связан автохтонный осадочный материал гидротермального генезиса.

⁶ В дальнейшем мы не будем указывать валентность железа и продукты его окисления будем называть просто оксигидроксидами железа.

Содержание растворенных форм химических элементов в подводных гидротермальных источниках и морской воде может сильно различаться (рис. 2.2). Однако, поскольку окисление основной массы железа (II) происходит при степени разбавления гидротермального раствора $\sim 1 : 100$, преимущественно гидротермальным генезисом обладают только химические элементы с существенно большей степенью обогащения в плюмах. К таким элементам относятся Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Be, Ag и Cd. Элементы с существенно меньшей степенью обогащения в плюмах (Li, Rb, Ba, V, Sb, Ca, K, B, Sr, Cl, Br, Na, P, Mo, U, S(VI), Mg) имеют преимущественно морское происхождение. Для Co, Si, Al, Ni, As и редкоземельных элементов, исключая, возможно, церий и европий, вклады гидротермальных источников и морской воды по порядку величин одинаковы.

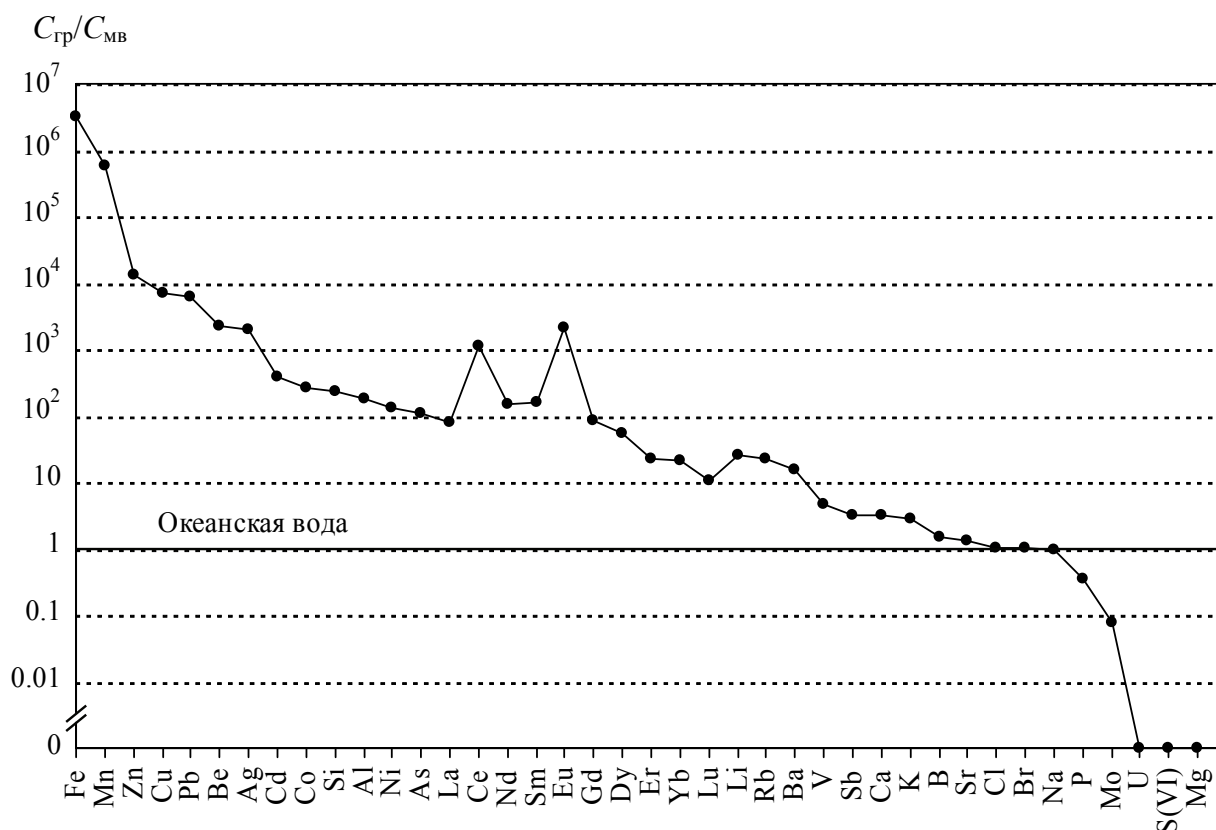


Рис. 2.2. Средние значения коэффициентов обогащения гидротермальных растворов по отношению к морской воде (построено по данным Е.Г. Гурвича [1998])

В настоящее время установлено, что подводная гидротермальная деятельность является одной из главных статей геохимического баланса океана и оказывает влияние на химический состав морской воды и процессы океанского осадкообразования. В частности, при активном участии подводного вулканизма формируются металлоносные осадки, рудное вещество которых генетически связано с гидротермальными

оксигидроксидами железа [Bostrom, 1970; Лисицын и др., 1976; Гурвич, 1998]. Вместе с оксигидроксидами железа в осадки поступают входящие в их состав различные химические элементы-примеси, которые захватываются в результате соосаждения и сорбции. Элементы-примеси могут иметь гидротермальное происхождение или извлекаться из морской воды, но в любом случае этот процесс значим для всего Мирового океана [Lyle, 1976; Wolery, Sleep, 1976; Edmond et al., 1979; Thompson, 1983].

Подводные гидротермальные плюмы – места протекания начальной и наиболее активной фазы взаимодействия гидротермальных растворов с морской водой, сопровождающейся изменением форм нахождения и миграционной подвижности химических элементов. С изучением подводных гидротермальных плюмов 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.

2.2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Гидротермальные потоки железа и марганца имеют один порядок величины, однако в металлоносных осадках железа содержится намного больше. Причина этого, вероятно, заключается в более быстром окислении растворенного двухвалентного железа, переходящего в оксигидроксидами железа в слабощелочной среде морской воды в течение нескольких часов [Millero et al., 1987], тогда как двухвалентный марганец в морской воде устойчив [Morgan, 1967; Davison, Seed, 1983; Diem, Stumm, 1984]. Бактерии резко ускоряют окисление обоих элементов, но если для марганца этот процесс полностью подавляет абиогенное окисление, то быстрое хемогенное окисление железа (II) успешно конкурирует с его окислением микробиологическим путем. Подтверждением того, что образование взвеси в подводных гидротермальных плюмах обусловлено в основном окислением двухвалентного железа, служит намного более высокое отношение Fe/Mn во взвеси по сравнению с таковым в гидротермальных растворах – источнике этих элементов в плюмах [Baker, Piper, 1976; Feely et al., 1987, 1994]. Удаление подавляющей части растворенного марганца в плюмах происходит, по-видимому, в результате соосаждения с оксигидроксидами железа при второстепенной роли осаждения собственных минеральных фаз трех- и четырехвалентного марганца.

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.*

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 [Савенко, 1995а, б, 1996, 1998а, б, 1999а, б, в, 2000б, 2001г; Савенко, Волков, 2003; Савенко, Покровский, 2007].

2.3. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

При экспериментальном моделировании процесса соосаждения элементов-примесей с оксигидроксидами железа важно воспроизвести этот процесс в условиях, максимально приближенных к природной обстановке в гидротермальных плюмах.

Условия образования оксигидроксилов железа. Окисление растворенного двухвалентного железа происходит при изменении физико-химических параметров среды в процессе смешения гидротермальных растворов с морской водой. М.Д. Рудницки и Г. Элдерфилд [Rudnicki, Elderfield, 1993] предложили гидродинамическую модель смешения, на основе которой нами была получена зависимость степени разбавления гидротермального раствора от времени [Савенко, 1996]. Представленная на рис. 2.3 зависимость между отношением объема морской воды к объему гидротермального раствора ($V_{\text{мв}}/V_{\text{гр}}$) и величиной pH в плюме, построенная по графическим данным [Rudnicki, Elderfield, 1993], иллюстрирует, что уже через несколько минут после начала смешения величина pH мало отличается от типичных значений для морской воды. Используя уравнение для скорости окисления Fe^{2+} в морской воде [Millero et al., 1987]

$$\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = K[\text{Fe}^{2+}][\text{O}_2][\text{OH}^-]^2, \quad (2.1)$$

где $\lg K = \lg K_0 - 3.29I^{1/2} + 1/52I$ (I – ионная сила раствора, $\lg K_0 = 21.56 - 15.45/T$, T – температура, °K), и учтя происходящее при смешении изменение pH, температуры и концентрации растворенного кислорода, была рассчитана величина произведения $k(t) = K[\text{O}_2][\text{OH}^-]^2$ для разных моментов времени. Функция $k(t)$ хорошо аппроксимируется показанным на рис. 2.4 уравнением

$$k(t) = \frac{0.00576t}{1 + 0.546t}, \quad (2.2)$$

что позволяет записать (2.1) в удобном для практического применения виде:

$$\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = k(t)dt = \frac{0.00576t}{1 + 0.546t} dt. \quad (2.3)$$

Интегрирование (2.3) приводит к зависимости доли неокисленного железа от времени:

$$\ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]_{t=0}} = -0.0193(0.546t - \ln(1 + 0.546t)). \quad (2.4)$$

Вычисленная по уравнению (2.4) доля окисленного железа быстро возрастает, достигая 84% через 3 часа и 91% через 4 часа:

t , мин	1	5	10	30	60	120	180	240
% окисления Fe^{2+}	0.2	2.7	6.7	23	43	69	84	91

Из расчетов следует, что окисление основной массы железа (II) происходит за время больше 10 минут при степени разбавления гидротермального раствора $\sim 1 : 2000$, когда концентрация кислорода и величина рН в плюмах практически идентичны таковым в морской воде [Савенко, 1996]⁷.

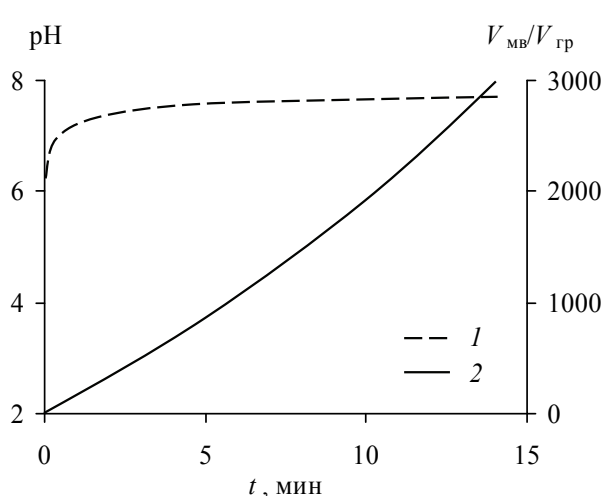


Рис. 2.3. Скорость изменения рН (1) и отношения объемов морской воды и гидротермального раствора (2) в процессе смешения (построено по данным [Rudnicki, Elderfield, 1993])

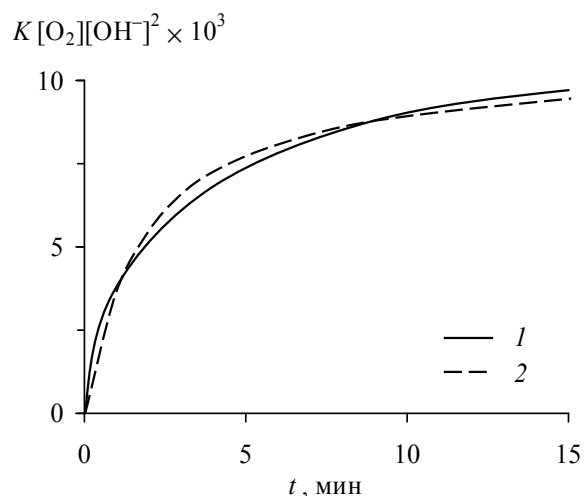


Рис. 2.4. Изменение во времени произведения $K[\text{O}_2][\text{OH}^-]^2$ в модели смешения гидротермального раствора с морской водой (1) и аппроксимация его функцией $k(t) = 0.00576t/(1+0.546t)$ (2) [Савенко, 1996]

⁷ М.Д. Рудницки и Г. Элдерфилд [Rudnicki, Elderfield, 1993] при расчете скорости окисления Fe^{2+} использовали кинетическое уравнение $d[\text{Fe}^{2+}]/dt = -k[\text{Fe}^{2+}]$, в котором k считалась постоянной величиной. Согласно [Millero et al., 1987], k зависит от рН раствора, резко уменьшаясь в кислой области, т.е. на начальном этапе смешения гидротермального раствора с морской водой. В наших расчетах использовано более корректное уравнение (2.1), чем, по-видимому, объясняется более длительное окисление Fe^{2+} по сравнению с результатами [Rudnicki, Elderfield, 1993].

Использованная в расчетах гидродинамическая модель смешения применима к гомогенным жидким средам, тогда как присутствие взвешенных частиц может принципиально изменить гидродинамику плюма [Koyaguchi et al., 1990; Чашечкин и др., 1997]. Несколько меньшая степень разбавления, при которой окисляется основное количество гидротермального железа (II), – 50–200 раз – была определена путем сравнения отношений P/Fe, V/Fe, Cr/Fe и As/Fe, полученных по данным модельных экспериментов и полевых исследований химического состава взвеси гидротермальных плюмов [Савенко, 1997]. Соответствующие результаты приведены в разделах 2.4.4.2–2.4.4.3.

В любом случае формирование оксигидроксидов железа происходит при соотношении объемов гидротермальных источников и морской воды больше 1 : 50, когда температура плюмов превышает температуру морской воды всего на несколько градусов, а величина pH и основной солевой состав плюмов очень незначительно отличаются от характеристик морской воды. В этих условиях, согласно данным о концентрациях растворенных форм химических элементов в подводных гидротермальных источниках и морской воде (рис. 2.2), для корректного проведения экспериментов элементы-примеси следует вводить в морскую воду.

Проведение экспериментов. В экспериментах по моделированию образования оксигидроксидов железа в подводных гидротермальных плюмах использовали морскую воду с соленостью 35‰, содержащую растворенные элементы-примеси. Величину pH 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. При этом процесс окисления растворенного двухвалентного железа протекал в условиях, близких к природным. Правомерность такой методики экспериментального моделирования подтверждается близостью коэффициентов соосаждения фосфора, полученных в опытах с введением железа (II) в форме чистого раствора FeSO₄ и в составе многокомпонентных растворов, имитирующих подводные гидротермальные источники [Савенко, 1995а, 1999а]. Чтобы исключить возможность спонтанного осаждения собственных минералов, концентрации элементов-примесей в морской воде всегда были ниже экспериментально установленной растворимости их наиболее устойчивых фаз [Савенко, 1983; Савенко, 1996, 2005б, 2006, 2014а; Савенко, Савенко, 1998, 1999, 2005, 2009, 2010, 2011; Савенко, Шаталов, 1998, 1999, 2000; Голубев, Савенко, 2000]. Для некоторых элементов, образующих устойчивые фазы с

неустановленной 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.

На протекание процесса соосаждения может оказывать влияние измененный по сравнению с морской водой основной солевой состав подводных гидротермальных растворов и присутствие в них, помимо железа, значительных количеств растворенного марганца и тяжелых металлов. Этот вопрос рассматривался нами на примере соосаждения фосфора [Савенко, 1995a].

Таблица 2.1. Составы модельных гидротермальных растворов, использованных в экспериментах, и подводных гидротерм в зоне Восточно-Тихоокеанского поднятия (концентрации даны в мМ)

Компонент	Искусственные гидротермальные растворы				Подводные гидротермы в зоне ВТП [Лисицын и др., 1990]
	I	II	III	IV	
pH	2.6–6.5	3.3	3.4	3.6	3.3–3.8
Na	470	470	470	470	431–509
K	24.6	24.6	24.6	24.6	23.3–25.8
Ca	16.3	16.3	16.3	16.3	11.7–20.8
Cl	528	528	528	528	488–578
Br	1.0	1.0	1.0	1.0	–
F	0.2	0.2	0.2	0.2	–
Cu	0.0019	0	0	0	$2 \cdot 10^{-5}$ –0.044
Zn	0.060	0.060	0	0	0.040–0.106
Pb	$2.5 \cdot 10^{-4}$	0	0	0	$(2-4) \cdot 10^{-4}$
Cd	$9 \cdot 10^{-5}$	0	0	0	$(0.2-2) \cdot 10^{-4}$
Mn	0.85	0	0.85	0	0.69–1.0
Fe	1.0	1.0	1.0	1.0	0.75–2.4

Было приготовлено четыре модельных гидротермальных раствора с разной исходной величиной pH (2.5–6.5) и одинаковым солевым составом, в которых поочередно отсутствовали цинк и марганец, способные образовывать труднорастворимые фосфаты (табл. 2.1). Фосфор в количестве 2 и 3 мкМ содержался в искусственной

морской воде, к которой добавляли небольшие аликвоты модельных гидротермальных растворов.

Проведенные эксперименты, в полном объеме представленные в разделе 2.4.4.2, показали отсутствие сколько-нибудь существенного влияния высоких концентраций цинка и марганца в модельных гидротермальных растворах на соосаждение фосфора с оксигидроксидами железа (рис. 2.5).

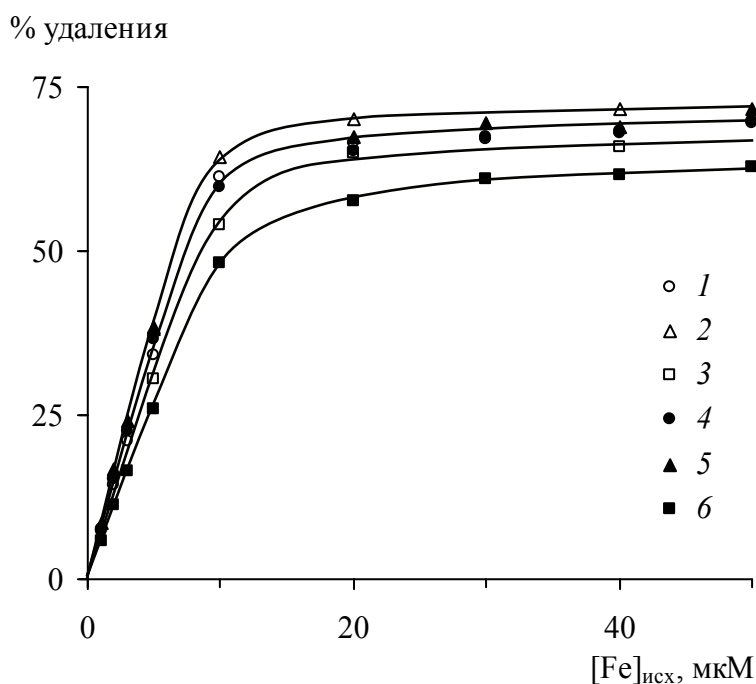


Рис. 2.5. Зависимость процента удаления фосфора из раствора от исходной концентрации железа

1 – гидротермальный раствор I, pH = 3.41; 2 – то же, pH = 2.57; 3 – то же, pH = 6.48;
4 – гидротермальный раствор II, pH = 3.30; 5 – гидротермальный раствор III, pH = 3.43;
6 – гидротермальный раствор IV, pH = 3.65

В табл. 2.2 сопоставлены условия проведения опытов по соосаждению элементов-примесей из морской воды с оксигидроксидами железа, образующимися при спонтанном окислении железа (II) растворенным молекулярным кислородом.

При постановке экспериментов мы стремились к тому, чтобы исходные концентрации элементов в модельных растворах соответствовали таковым в подводных гидротермальных плюмах. Для некоторых элементов в силу недостаточной чувствительности аналитических методов опыты проводились при более высоких концентрациях, чем в плюмах, но во всех случаях задача сводилась к нахождению параметров функциональной зависимости между отношением концентраций элемента-

примеси i и железа в осадке оксигидроксидов железа и аналогичным отношением в исходном растворе:

$$(i/Fe)_{\text{осадок}} = f([i]/[Fe])_{\text{исх. раствор}} \quad (2.5)$$

что позволяло путем экстраполяции переносить полученные закономерности в область природных концентраций.

Таблица 2.2. Условия проведения экспериментов по соосаждению элементов-примесей из морской воды с оксигидроксидами железа

Элемент i	Исходные концентрации, мкМ		Исходное отношение i/Fe	pH равновесный
	элемент i	Fe(II)		
Компоненты основного солевого состава				
B	420	100–500	0.84–4.2	4.6–7.9
F	68.4	98–488	0.14–0.70	7.3–7.9
Тяжелые металлы				
Mn	1.5–63.0	50–500	0.003–1.3	7.9–8.2
Co	5.0–19.7	100–600	0.008–0.20	7.7–8.1
Ni	5.5–20.0	100–600	0.009–0.20	7.7–8.1
Cu	0.36–3.6	100–400	$(0.90–36.2) \cdot 10^{-3}$	7.9–8.2
Zn	1.9–18.6	100–400	0.005–0.19	7.9–8.2
Pb	0.024–0.10	100–400	$(0.06–1.0) \cdot 10^{-3}$	7.9–8.2
Cd	0.41–0.83	30–240	$(1.7–29.0) \cdot 10^{-3}$	7.9–8.2
Hg	0.050–0.25	20–200	$(0.25–12.4) \cdot 10^{-3}$	7.9–8.2
Элементы-гидролизаты				
Al	0.60–2.0	10–40	0.015–0.20	7.8–8.5
Ga	33.8	200–800	0.042–0.17	7.4–8.1
Ln*	0.003–0.032	200–800	$(0.04–1.6) \cdot 10^{-4}$	7.4–8.1
Th	0.010	200–800	$(1.2–4.8) \cdot 10^{-5}$	7.4–8.1
U(VI)	0.80–10.2	10–200	0.010–1.0	4.6–8.5
Элементы, присутствующие в форме оксианионов				
Si	3.9–27.8	20–1000	0.016–1.4	3.4–8.0
P	0.88–3.0	10–40	0.022–0.30	7.7–8.2
V	2.6–9.8	10–60	0.043–0.98	7.5–8.1
Cr(VI)	10.3–53.8	10–125	0.20–2.2	7.6–8.2
As(III)	0.91–3.1	20–100	0.009–0.16	7.5–8.2
As(V)	1.1–3.0	20–100	0.011–0.15	7.4–8.1

* Ln – редкоземельные элементы (Sm, Eu, Gd, Tb).

Все эксперименты выполняли по одинаковой методике. К 50–200 мл морской воды с изучаемыми элементами при перемешивании добавляли 0.1–2 мл раствора сульфата железа (II), приготовленного непосредственно перед употреблением, и небольшие аликвоты HCl или NaOH при необходимости варьирования величины pH так, чтобы изменение объема проб не превышало 1–2%. В течение нескольких часов двухвалентное железо самопроизвольно окислялось и через 3–4 дня образовывало хорошо агрегированный осадок оксигидроксидов железа, который отфильтровывали через запаренный плотный бумажный фильтр. Количество удаленного элемента-примеси определяли либо по его остаточной концентрации в фильтрате, либо по содержанию в осадке оксигидроксидов железа, предварительно растворенном в 10 мл 3 M HCl.

2.4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

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

$$(i/Fe)_{\text{осадок}} = \frac{k_i ([i]/[Fe])_{\text{исх. раствор}}}{1 + \lambda_i ([i]/[Fe])_{\text{исх. раствор}}}, \quad (2.6)$$

где $(i/Fe)_{\text{осадок}}$ и $([i]/[Fe])_{\text{исх. раствор}}$ – отношения концентраций элемента i и железа в осадке оксигидроксидов 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:

$$(i/Fe)_{\text{осадок}} = k_i ([i]/[Fe])_{\text{исх. раствор}}. \quad (2.7)$$

Для большинства химических элементов, соосаждение которых экспериментально изучалось, диапазон отношений i/Fe в подводных гидротермальных плюмах попадает в область линейной зависимости (2.7). Поэтому важнейшей характеристикой процесса соосаждения элементов-примесей с гидротермальными оксигидроксидами железа служит коэффициент эффективности соосаждения k_i .

Выделение гидротермальной составляющей металлоносных осадков. Основными генетическими компонентами осадков являются литогенный (терригенный

и пирокластический) материал, кремнистый и карбонатный биогенный материал, а также материал, генетически связанный с подводными вулканическими эксгаляциями. Это позволяет записать балансовое уравнение для генетических составляющих элемента i в виде

$$i_T = i_L + i_B + i_H, \quad (2.8)$$

где i_T , i_L , i_B и i_H – соответственно содержание элемента i в осадке в целом, а также в его литогенной, биогенной и гидротермальной (водородно-гидротермальной) составляющих. Если содержание элемента i в карбонатном биогенном материале невелико, количество этого элемента водородно-гидротермального генезиса в металлоносных осадках можно найти по уравнению

$$i_H = i_T - i_L. \quad (2.9)$$

При этом

$$i_X = \alpha_X i'_X, \quad (2.10)$$

где α_X и i'_X – соответственно доля данной генетической (литогенной, биогенной или водородно-гидротермальной) фазы X в осадке и концентрация в ней элемента i .

В качестве индикатора литогенной составляющей обычно используют красные глубоководные глины, которые распространены вне зон наиболее активных вулканических проявлений и содержат небольшое количество биогенного кремнезема и карбонатов. Поскольку алюминий в металлоносных осадках почти полностью связан с примесью вещества красных глин, вклад литогенного материала можно определить по отношению концентраций алюминия в суммарном веществе металлоносных осадков (Al_T) и красных глинах данного района (Al'_L):

$$\alpha_L = Al_T / Al'_L. \quad (2.11)$$

Подставив выражение для α_L из (2.11) в исходное балансовое уравнение (2.8) и считая вклад биогенной составляющей пренебрежимо малым, получим:

$$i_H = i_T - Al_T \left(\frac{i'}{Al'} \right)_L, \quad (2.12)$$

где $(i'/Al')_L$ – отношение концентраций элемента i и алюминия в литогенном материале (красных глинах). В частности, считая, что содержание железа в кремнистом и карбонатном биогенном материале пренебрежимо мало, а вкладом водородного железа можно пренебречь, запишем аналогичное выражение для расчета концентрации гидротермального железа в металлоносных осадках:

$$Fe_H = Fe_T - Al_T \left(\frac{Fe'}{Al'} \right)_L, \quad (2.13)$$

где Fe_T – общая концентрация железа в осадке; $(Fe'/Al')_L$ – отношение концентраций железа и алюминия в литогенном материале (красных глинах).

Соотношение процессов соосаждения и сорбции. Микроэлементы могут захватываться оксигидроксидами железа как в процессе соосаждения, так и последующей сорбции на сформировавшихся частицах твердой фазы. Выяснение относительной роли этих процессов проводилось нами на примере фосфора. Было показано, что при сорбции фосфатов на оксигидроксидах железа из морской воды с содержанием фосфора 3 мкМ устанавливается атомное отношение P/Fe, равное 0.02 [Савенко, 2001б], что примерно в 10 раз ниже такового отношения при соосаждении (см. раздел 2.4.4.2). Еще меньший вклад в содержание фосфора в автохтонной гидротермальной взвеси вносит сорбция на диоксиде марганца, в котором равновесное атомное отношение P/Mn составляет 0.001 [Савенко, Батулин, 1996].

2.4.1. Соосаждение компонентов основного солевого состава

Содержание железа в гидротермальных растворах имеет порядок нескольких мМ, поэтому образование оксигидроксилов железа в гидротермальных плюмах не может приводить к сколько-нибудь заметному изменению концентраций компонентов основного солевого состава морской воды. Исключение можно ожидать для бора и фтора, которые, хотя и относятся к главным компонентам, но содержатся в относительно небольших количествах: соответственно 4.5 и 1.3 мг/л (415 и 68 мкМ) [Millero, 2014].

2.4.1.1. Бор

Результаты экспериментов [Савенко, 2000б], представленные в табл. 2.3, показали, что при увеличении исходного отношения В/Fe аналогичное отношение в осадке оксигидроксилов железа нелинейно возрастает (рис. 2.6). Снижение рН также способствует увеличению отношения В/Fe в оксигидроксидах. Для всех значений рН при отношении В/Fe в исходных растворах выше 1.0 наблюдается выполаживание кривой и асимптотическое приближение к максимальной величине отношения В/Fe в оксигидроксидах железа. Так, при отношении В/Fe в исходном растворе, равном 4.2, аналогичное отношение в осадке оксигидроксилов составило 0.24 при рН = 7.93, 0.33 при рН = 7.71 и 0.40 при рН = 6.77. Для линейной зависимости (2.7) коэффициент пропорциональности k_B возрастает с 0.3 до 0.6 при снижении средней величины рН с 7.84 до 5.46.

Таблица 2.3. Соосаждение бора с оксигидроксидами железа из морской воды

Концентрации в растворе, мкМ			Отношение В/Fe		% удаления бора из раствора	рН
Fe	В		в исходном растворе	в твердой фазе		
исходная	исходная	равновесная				
100	421	397	4.21	0.240	5.7	7.93
200	«	378	2.10	0.213	10.1	7.89
300	«	368	1.40	0.176	12.5	7.84
400	«	357	1.05	0.160	15.2	7.75
500	«	353	0.84	0.135	16.0	7.62
100	425	391	4.25	0.333	7.8	7.71
200	«	370	2.12	0.273	12.9	7.61
300	«	355	1.42	0.231	16.3	7.26
400	«	339	1.06	0.215	20.3	7.02
500	«	334	0.85	0.181	21.4	6.89
100	421	381	4.21	0.398	9.5	6.77
200	«	355	2.10	0.328	15.6	5.17
300	«	337	1.40	0.281	20.0	4.78
400	«	317	1.05	0.259	24.6	4.59
500	«	304	0.84	0.233	27.7	4.55

Концентрация бора в морской воде равна 4.5 мг/л (415 мкМ) [Millero, 2014]; среднее содержание железа в подводных гидротермальных растворах составляет 3.5 мМ [Гурвич, 1998]. Поскольку основная масса гидротермального двухвалентного железа окисляется при степени разбавления гидротермальных растворов морской водой 1 : 50 – 1 : 200 [Савенко, 1997], можно принять, что концентрация растворенного железа в гидротермальных плюмах находится в диапазоне 17.5–70 мкМ и исходное атомное отношение В/Fe изменяется от 6 до 24. Если проводить эксперименты при исходном содержании железа (II) порядка 20–70 мкМ, изменение концентрации бора в морской воде будет невелико, что повлечет большие ошибки в оценке количества бора, соосадившегося с оксигидроксидами железа. Определение количества бора в самом осадке при его массе менее 1 мг также даст большую погрешность. Поэтому при обработке экспериментальных данных мы были вынуждены применить метод экстраполяции. Зависимость (2.6) хорошо аппроксимируется степенной функцией (рис. 2.7), и экстраполяция на отношения В/Fe, соответствующие таковым в подводных

гидротермальных плюмах (6–24), приводит к атомным отношениям В/Fe в осадке оксигидроксидов железа, равным 0.29–0.62 при $\text{pH} = 7.4\text{--}7.8$.

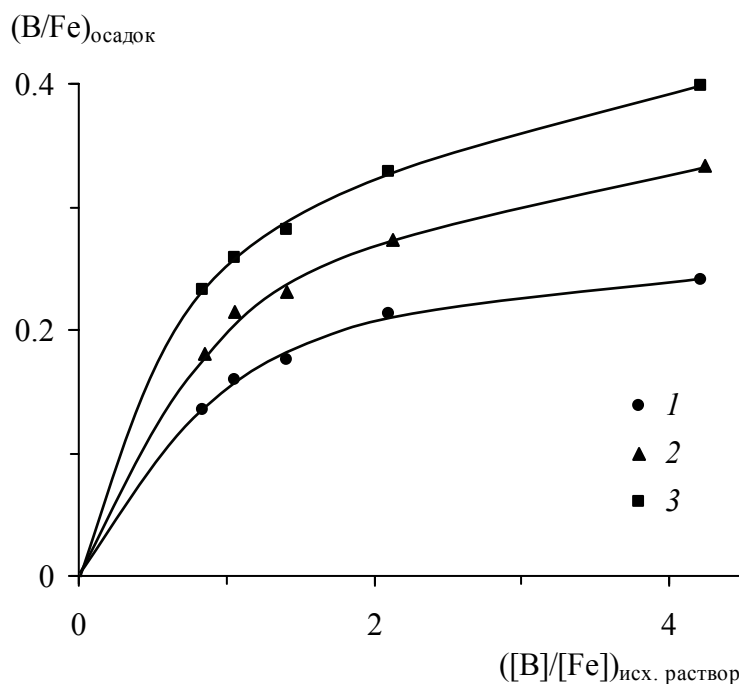


Рис. 2.6. Зависимость атомного отношения В/Fe в осадке оксигидроксидов железа от отношения В/Fe в исходном растворе
 pH морской воды: 1 – 7.84 ± 0.20 , 2 – 7.38 ± 0.45 , 3 – 5.46 ± 1.00

Анализируя распределение химических элементов в осадках Восточно-Тихоокеанского поднятия, Н.М. Страхов [1976] выделил две не биогенные генетические составляющие: терригенную, соответствующую красным глубоководным глинам, и эксгальтивную (гидротермальную), связанную с отложением продуктов подводного вулканизма. Допустив, что алюминий полностью содержится в терригенном материале, и используя известные отношения элементов к железу (i/Fe) в красных глинах, Н.М. Страхов определил долю гидротермальной составляющей 12 элементов, включая бор. Им было показано, что бор накапливается в гидротермальной составляющей осадков осевой части хребта, где наблюдается наибольшая активность подводного вулканизма. Хотя известно, что оксигидроксиды железа интенсивно сорбируют бор из водных растворов [Сердюченко, Глебов, 1964; Хардер, 1965], этот факт сложно непосредственно соотнести с поступлением вулканогенного бора, поскольку его содержание в подводных гидротермах превышает концентрацию в морской воде не более чем на 30%.

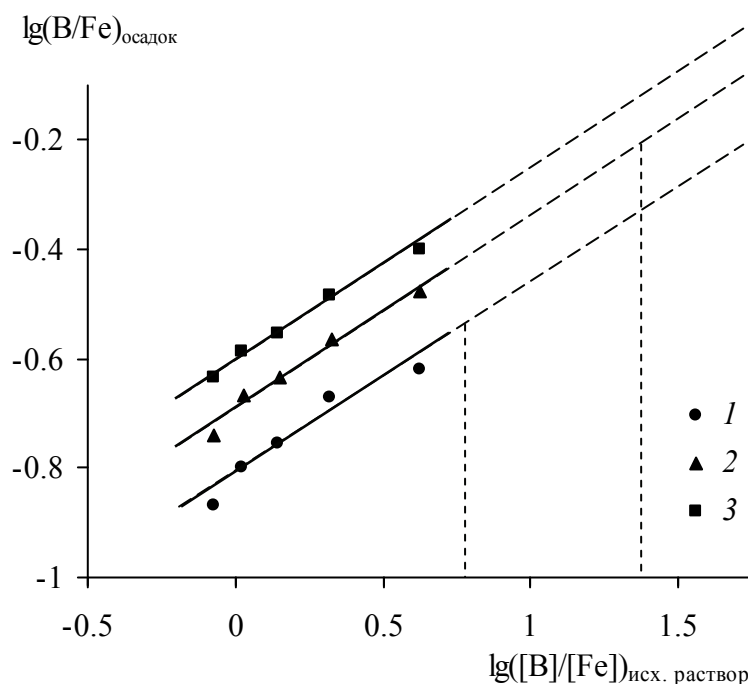


Рис. 2.7. Аппроксимация экспериментальных данных для определения отношений В/Fe в осадке оксигидроксида железа подводных гидротермальных плюмов

pH морской воды: 1 – 7.84 ± 0.20 , 2 – 7.38 ± 0.45 , 3 – 5.46 ± 1.00

Пунктиром показан диапазон исходных отношений В/Fe в гидротермальных плюмах

Интересно сравнить результаты экспериментов с рассчитанным Н.М. Страховым содержанием бора в гидротермальной составляющей осадков Восточно-Тихоокеанского поднятия. Как видно на рис. 2.8, с увеличением доли гидротермального железа в осадках резко возрастает доля гидротермального бора. Особенно четко эта зависимость прослеживается для осадков осевой зоны Восточно-Тихоокеанского поднятия, к которой приурочены максимальные концентрации железа.

Отношение В/Fe в гидротермальной составляющей находится в пределах 0.002–0.004 по весу, или 0.01–0.02 в атомных единицах, что более чем на порядок ниже экспериментальных значений для соосаждения бора с оксигидроксидами железа. Причиной этого, по-видимому, являются хорошо известные эффекты удаления сорбированных компонентов в процессе старения и перекристаллизации свежес выпавших осадков. Данное предположение подтверждается выводами Д.П. Сердюченко и А.В. Глебова [1964], которые отмечали способность оксигидроксида железа выделять ранее сорбированный бор на стадии диагенеза. Еще одним косвенным подтверждением служат данные О.В. Шишкиной [1966] о повышенных концентрациях бора в поровых растворах красных глин Тихого океана (на 20–70% по сравнению с морской водой), которые можно рассматривать как свидетельство десорбции бора при старении и раскристаллизации оксигидроксида железа.

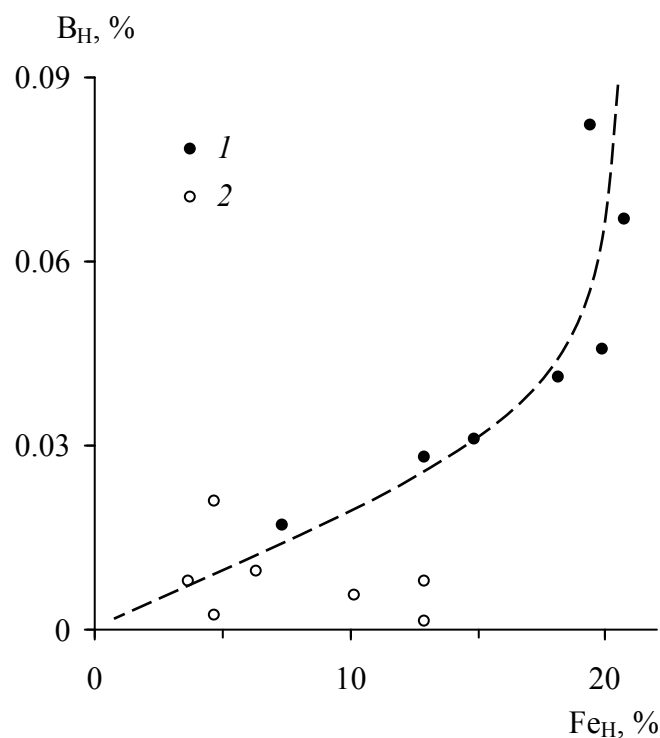


Рис. 2.8. Зависимость между концентрациями бора и железа в гидротермальной составляющей осадков Восточно-Тихоокеанского поднятия (по данным Н.М. Страхова [1976])

1 – осевая зона; 2 – восточные и западные склоны хребта

Н.М. Страховым [1976] накопление бора обнаружено лишь в осадках осевой зоны Восточно-Тихоокеанского поднятия, в наибольшей степени обогащенных железом, тогда как по мере удаления от оси хребта содержание гидротермального бора резко снижается. Именно к осевой зоне приурочено максимальное поступление бора в осадки в составе новообразованных оксигидроксидов железа и здесь же должно происходить его наиболее интенсивное высвобождение при старении и раскристаллизации оксигидроксидов. Часть высвобожденного бора вновь возвращается в морскую воду, другая – возможно, закрепляется в осадках в виде собственных минералов, на что указывали Д.П. Сердюченко и А.В. Глебов [1964]. В итоге может наблюдаться обогащение бором осадков с высокой долей гидротермальной составляющей, однако масштаб этого процесса должен быть намного меньше масштабов поступления бора с первичным осадочным материалом.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы. Во-первых, экспериментально установлена высокая эффективность извлечения бора из морской воды в процессе соосаждения с оксигидроксидами железа, образующимися при окислении растворенного железа (II). Атомное отношение В/Fe в оксигидроксидах

железа подводных гидротермальных плюмов, по данным экспериментального моделирования, находится в интервале 0.29–0.62, что на порядок выше такового в гидротермальной составляющей металлоносных осадков Восточно-Тихоокеанского поднятия. Во-вторых, в металлоносных осадках происходит лишь частичное накопление бора, поступающего с гидротермальными оксигидроксидами железа. В процессе старения и раскристаллизации свежееосажденных оксигидроксидами железа сорбированный бор удаляется, обогащая поровые растворы. Часть бора из поровых растворов возвращается в морскую воду в результате диффузии из донных отложений, другая – закрепляется в осадках, предположительно образуя собственные минералы.

2.4.1.2. Фтор

По имеющимся немногочисленным сведениям, содержание фтора в гидротермальных растворах несколько ниже, чем в морской воде, и варьируется в интервале от аналитического нуля до 39 мкМ [German, Von Damm, 2003]. Фторид- и гидроксил-ионы обладают близкими кристаллохимическими характеристиками и в силу этого изоморфно замещают друг друга во многих минералах [Урусов, 1987]. Поэтому можно предположить, что оксигидроксидами железа, образующиеся в подводных гидротермальных плюмах, поглощают растворенные фториды, которые входят в их состав в форме изоморфной примеси.

Таблица 2.4. Соосаждение фтора с оксигидроксидами железа из морской воды

Концентрации в растворе, мкМ			Отношение F/Fe		% удаления фтора из раствора	pH
Fe	F		в исходном растворе	в твердой фазе		
исходная	исходная	равновесная				
98	68.4	66.4	0.70	0.021	2.9	7.88
195	«	65.1	0.35	0.017	4.8	7.78
293	«	64.4	0.23	0.014	5.8	7.69
390	«	63.9	0.18	0.012	6.6	7.60
488	«	63.7	0.14	0.010	6.9	7.47
98	68.4	65.9	0.70	0.026	3.7	7.59
195	«	64.8	0.35	0.019	5.3	7.47
293	«	64.1	0.23	0.015	6.3	7.38
390	«	63.7	0.18	0.012	6.9	7.33
488	«	63.4	0.14	0.010	7.3	7.29

Согласно приведенным в табл. 2.4 экспериментальным данным [Савенко, 1998a], с увеличением исходной концентрации растворенного железа (II) степень извлечения фтора нелинейно возрастает, причем наибольшая эффективность соосаждения при одинаковом исходном содержании железа достигается при более низких значениях pH (рис. 2.9). Однако эти различия невелики: например, при исходной концентрации железа (II), равной 300 мкМ, удаление фтора при pH = 7.45 и 7.70 составило соответственно 6.5 и 5.8%. С ростом отношения F/Fe в исходном растворе отношение F/Fe в твердой фазе оксигидроксидов железа тоже увеличивается, асимптотически приближаясь к предельному уровню для данного pH (рис. 2.10).

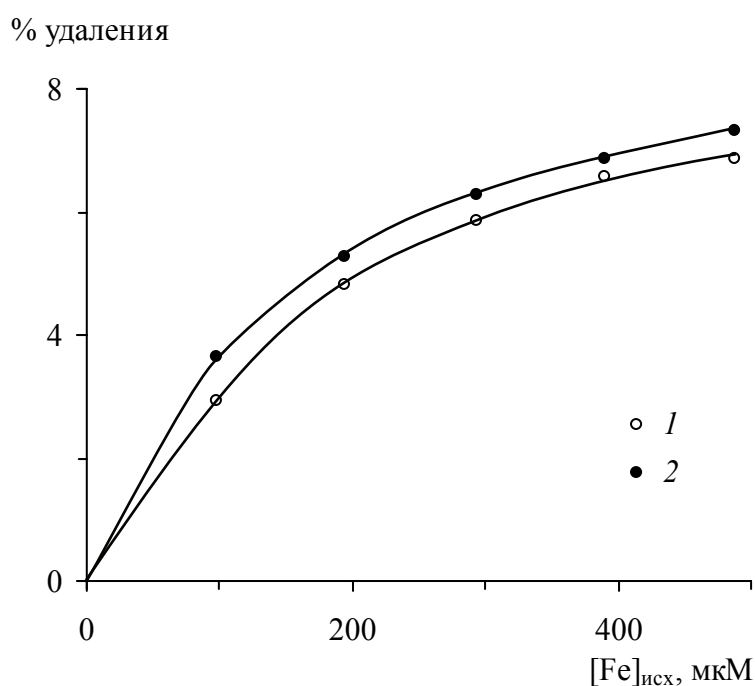


Рис. 2.9. Зависимость процента удаления фтора из раствора от исходной концентрации железа
pH морской воды: 1 – 7.68 ± 0.20 , 2 – 7.41 ± 0.15

П. Руде и Р. Аллером [Rude, Aller, 1993] было обнаружено, что сорбция фтора на аморфном оксигидроксида железа (FeOOH) из морской воды при соотношении твердая фаза : раствор 1.45 : 100 и исходной концентрации фтора 200 мкМ имеет минимальное и слабо изменяющееся значение в интервале pH = 7–8, увеличиваясь как в более щелочной, так и в более кислой среде. Исходное атомное отношение F/Fe в этих экспериментах было равным $1.2 \cdot 10^{-3}$; аналогичное отношение в осадке в результате сорбции составило $\sim 2.0 \cdot 10^{-4}$ при pH = 7–8. На рис. 2.10 показано, что при отношении F/Fe в исходном растворе, стремящемся к нулю, различия в величине отношения F/Fe в

осадке для двух серий опытов уменьшаются, а сама зависимость имеет линейный вид (2.7) с коэффициентом пропорциональности k_F , равным 0.08. Для исходного атомного отношения F/Fe в морской воде $1.2 \cdot 10^{-3}$ (такого же, как в опытах П. Руде и Р. Аллера) расчет по уравнению (2.7) дает величину атомного отношения F/Fe в осадке оксигидроксида железа порядка $1.0 \cdot 10^{-4}$, что примерно в 2 раза меньше таковой в описанных сорбционных экспериментах. Несколько более низкое поглощение фтора при сосаждении может быть связано с конкурирующим влиянием растворенных солей морской воды, а также с различием характеристик твердых фаз оксигидроксида железа.

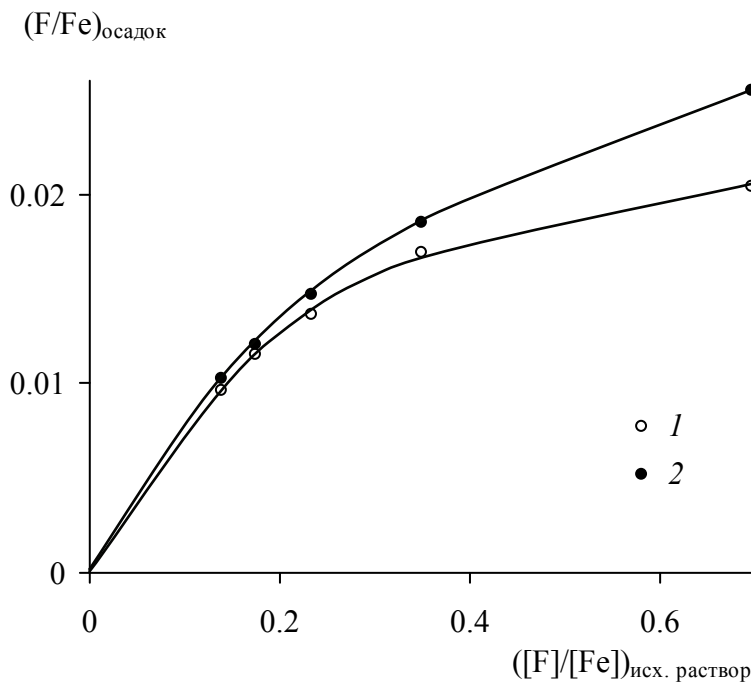


Рис. 2.10. Зависимость атомного отношения F/Fe в осадке оксигидроксида железа от отношения F/Fe в исходном растворе
pH морской воды: 1 – 7.68 ± 0.20 , 2 – 7.41 ± 0.15

При концентрации фтора в морской воде 1.3 мг/л (68 мкМ) [Millero, 2014], среднем содержании железа в подводных гидротермальных растворах 3.5 мМ [Гурвич, 1998] и степени разбавления последних морской водой 1 : 50 – 1 : 200, когда происходит окисление основной массы гидротермального железа (II) [Савенко, 1997], исходное атомное отношение F/Fe в гидротермальных плюмах находится в интервале 0.97–3.9. Также как для бора, в целях повышения достоверности оценок опыты по сосаждению фтора проводили при более высоких исходных концентрациях железа, чем в гидротермальных плюмах (20–70 мкМ). Поэтому величины атомных отношений F/Fe в осадке оксигидроксида железа были получены путем аппроксимации

экспериментальных данных степенной функцией и экстраполяции в область исходных отношений F/Fe в гидротермальных плюмах (рис. 2.11): 0.026–0.071 при pH = 7.4–7.7.

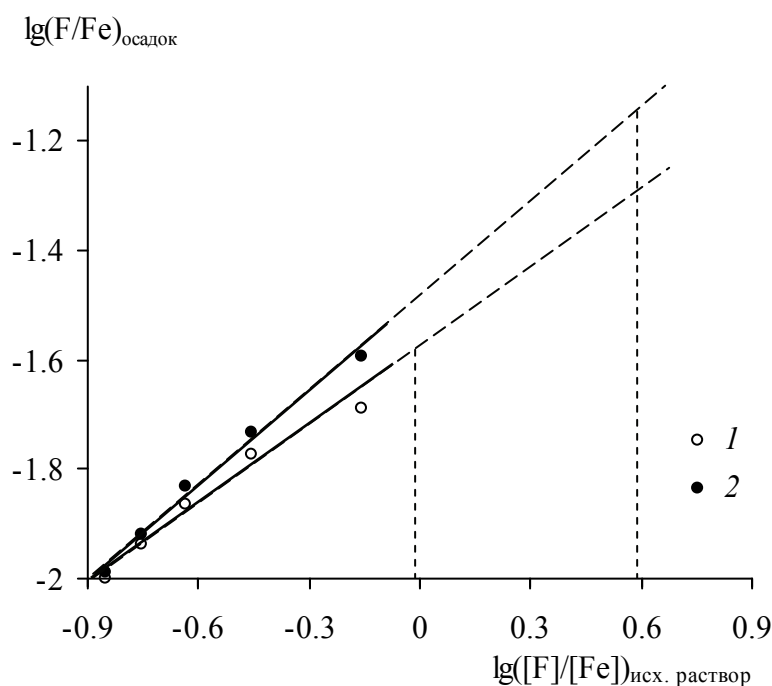


Рис. 2.11. Аппроксимация экспериментальных данных для определения отношений F/Fe в осадке оксигидроксида железа подводных гидротермальных плюмов
pH морской воды: 1 – 7.68 ± 0.20 , 2 – 7.41 ± 0.15

Пунктиром показан диапазон исходных отношений F/Fe в гидротермальных плюмах

Итак, при соосаждении фторидов с оксигидроксидами железа из морской воды отношение F/Fe в осадке нелинейно увеличивается с ростом аналогичного отношения в исходном растворе, асимптотически приближаясь к предельному значению. Поглощение фтора при соосаждении близко к величине сорбционного накопления.

2.4.2. Соосаждение тяжелых металлов

2.4.2.1. Марганец, медь, цинк, свинец и кадмий

Как отмечалось выше, наибольшее обогащение гидротермальных растворов по сравнению с морской водой наблюдается, помимо железа, для марганца, а также для меди, цинка, свинца и кадмия, средние концентрации которых составляют соответственно 1150, 28.2, 202, 0.85 и 0.23 мкМ [Гурвич, 1998]. Превышение концентраций марганца в подводных гидротермах относительно морской воды составляет 6–7 порядков величины, остальных элементов – 3–5 порядков. Столь высокая степень обогащения гидротермальных плюмов перечисленными элементами позволяет выделить их в отдельную группу и рассматривать совместно.

Результаты проведенных экспериментов [Савенко, 2001а] представлены в табл. 2.5. Как показано на рис. 2.12–2.16, для всех элементов характерна нелинейная зависимость отношения i/Fe в осадке оксигидроксидов железа от аналогичного отношения в исходном растворе (2.6), которая в области низких исходных отношений i/Fe сводится к линейному виду (2.7). Наибольшая эффективность соосаждения установлена для меди, цинка и свинца ($k_{\text{Me}^{2+}} = 0.9\text{--}1.0$), выведение марганца происходит заметно слабее ($k_{\text{Mn}} = 0.20$), а удаление кадмия из раствора крайне невелико ($k_{\text{Cd}} = 0.019$).

Известно, что сорбция металлов на гидроксиде железа возрастает с усилением гидролитических свойств ионов. В частности, для реакции сорбции металла (Me^{2+}) на поверхности гидроксида (SOH)



константа равновесия (K_S) которой равна

$$K_S = \frac{[\text{SOMe}^+][\text{H}^+]}{[\text{SOH}][\text{Me}^{2+}]}, \quad (2.15)$$

существует зависимость между константами сорбционного равновесия и константами устойчивости гидроксокомплексов MeOH^+ ($K_{\text{MeOH}^+}^0$) [Schindler, Stumm, 1987]:

$$\lg K_S = a + b \lg K_{\text{MeOH}^+}^0. \quad (2.16)$$

Поскольку при соосаждении захват примеси образующейся твердой фазой можно представить как сорбцию на постоянно растущей поверхности, для опытов по соосаждению микроэлементов с оксигидроксидами железа следует ожидать наличие аналогичной связи. Действительно, по экспериментальным данным соосаждение марганца, меди, цинка, свинца и кадмия с оксигидроксидами железа описывается сходной зависимостью:

$$\lg k_{\text{Me}^{2+}} = -2.51 + 0.40 \lg K_{\text{MeOH}^+}^0, \quad r = 0.72, \quad (2.17)$$

где $k_{\text{Me}^{2+}}$ – коэффициент пропорциональности в линейном уравнении (2.7).

Корреляционная связь между $k_{\text{Me}^{2+}}$ и $K_{\text{MeOH}^+}^0$ становится еще более сильной, если учесть процессы комплексообразования (табл. 2.6), значительно уменьшающие долю свободных ионов металлов ($\alpha_{\text{Me}^{2+}}$) в морской воде (рис. 2.17):

$$\lg k_{\text{Me}^{2+}} = -2.84 + 0.58 \lg(K_{\text{MeOH}^+}^0 \alpha_{\text{Me}^{2+}}), \quad r = 0.94. \quad (2.18)$$

Таблица 2.5. Соосаждение марганца, меди, цинка, свинца и кадмия с оксигидроксидами железа из морской воды

Концентрации в исходном растворе, мкМ		Атомное отношение $i/Fe \times 10^3$												
		в исходном растворе						в твердой фазе						
Mn	Cu	Zn	Pb	Cd	Mn	Cu	Zn	Pb	Cd	Mn	Cu	Zn	Pb	Cd
1.46	0.36	1.86	0.024	0.41	2.92	0.90	4.65	0.060	1.68	0.65	0.72	4.66	0.053	0.031
1.46	0.36	1.86	0.024	0.41	5.84	1.81	9.30	0.120	5.32	0.91	1.24	8.81	0.115	0.064
1.46	0.36	1.86	0.024	0.41	14.6	3.62	18.6	0.241	13.7	1.18	2.42	15.4	0.226	0.108
1.46					29.2					1.20				
2.91	0.90	4.65	0.048	0.83	5.82	2.25	11.6	0.120	3.40	1.03	1.84	10.9	0.110	0.039
2.91	0.90	4.65	0.048	0.83	11.6	4.52	23.2	0.241	11.2	1.62	3.74	21.3	0.174	0.102
2.91	0.90	4.65	0.048	0.83	29.1	9.05	46.5	0.482	29.0	2.12	6.86	34.6	0.315	0.124
2.91					58.2					2.28				
6.37	1.81	9.30	0.096		12.7	4.52	23.2	0.241		1.78	3.96	21.2	0.233	
6.37	1.81	9.30	0.096		25.5	9.05	46.5	0.482		2.55	7.50	33.9	0.459	
6.37	1.81	9.30	0.096		63.7	18.1	93.0	0.965		3.28	8.49	44.5	0.936	
6.37					127					3.75				
12.6	3.62	18.6			25.2	9.05	46.5			2.74	8.35	35.1		
12.6	3.62	18.6			50.4	18.1	93.0			4.08	16.6	63.0		
12.6	3.62	18.6			126	36.2	186			5.53	29.2	123		
12.6					252					5.82				
31.7					63.4					4.89				
31.7					127					7.96				
31.7					317					11.2				
31.7					634					13.6				
63.0					126					8.00				
63.0					252					13.1				
63.0					630					18.5				
63.0					1260					20.3				

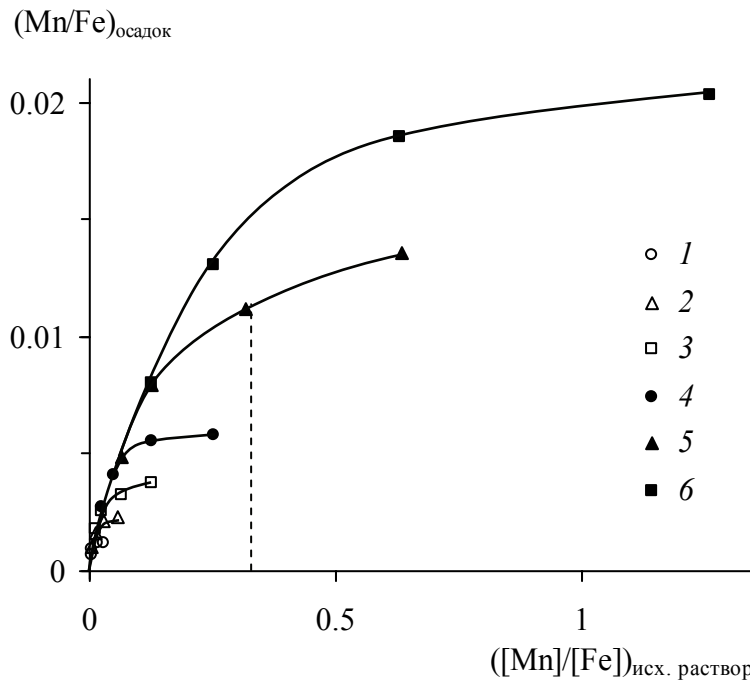


Рис. 2.12. Зависимость атомного отношения Mn/Fe в осадке оксигидроксидов железа от отношения Mn/Fe в исходном растворе

Исходное содержание марганца: 1 – 1.5 мкМ, 2 – 2.9 мкМ, 3 – 6.4 мкМ,
4 – 12.6 мкМ, 5 – 31.7 мкМ, 6 – 63.0 мкМ

Здесь и на рис. 2.13–2.15 пунктиром показаны величины исходных отношений i/Fe , соответствующие таковым в гидротермальных плюмах

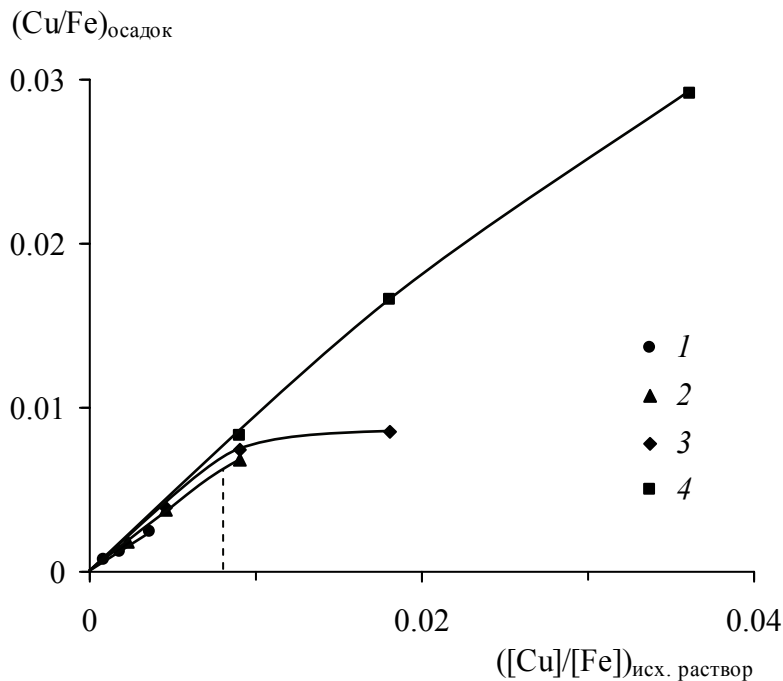


Рис. 2.13. Зависимость атомного отношения Cu/Fe в осадке оксигидроксидов железа от отношения Cu/Fe в исходном растворе

Исходное содержание меди: 1 – 0.36 мкМ, 2 – 0.90 мкМ, 3 – 1.8 мкМ, 4 – 3.6 мкМ

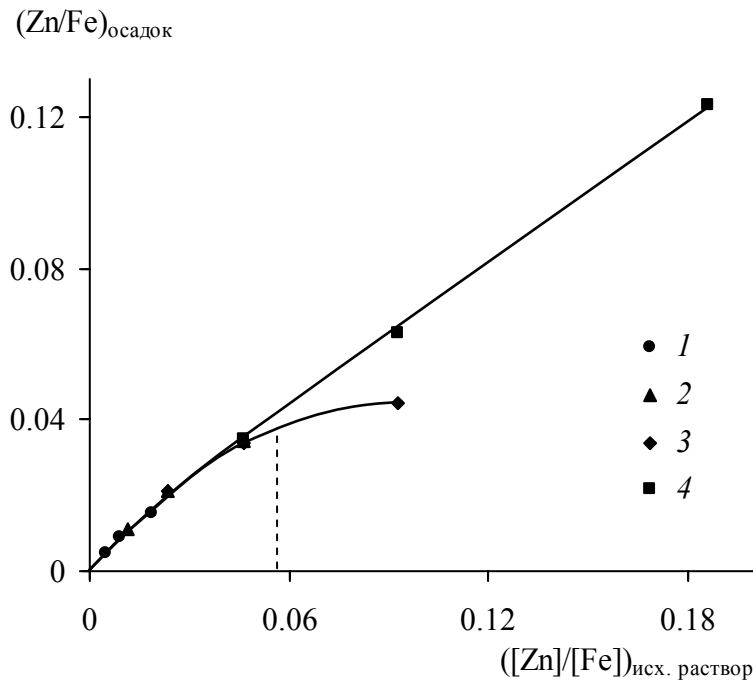


Рис. 2.14. Зависимость атомного отношения Zn/Fe в осадке оксигидроксидов железа от отношения Zn/Fe в исходном растворе

Исходное содержание цинка: 1 – 1.9 мкМ, 2 – 4.6 мкМ, 3 – 9.3 мкМ, 4 – 18.6 мкМ

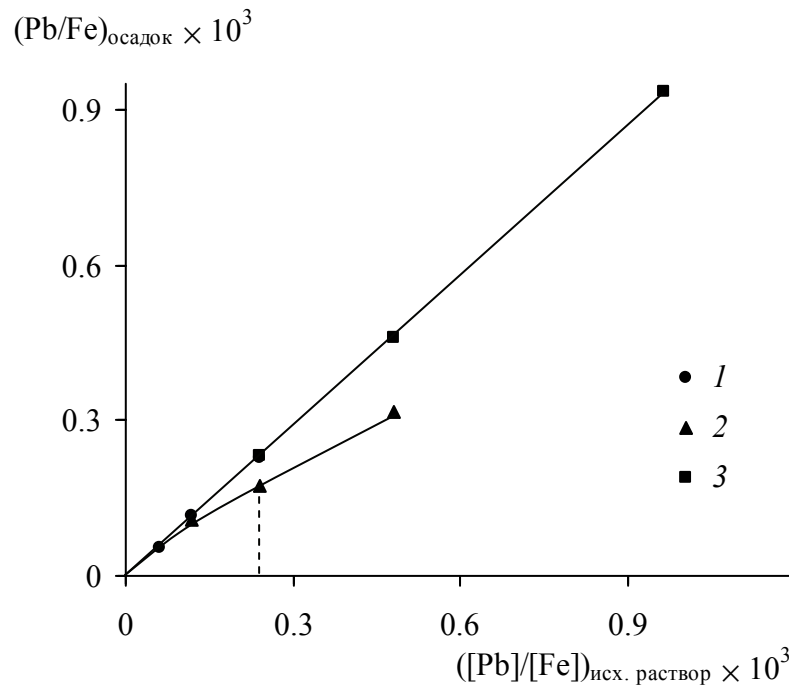


Рис. 2.15. Зависимость атомного отношения Pb/Fe в осадке оксигидроксидов железа от отношения Pb/Fe в исходном растворе

Исходное содержание свинца: 1 – 0.024 мкМ, 2 – 0.048 мкМ, 3 – 0.096 мкМ

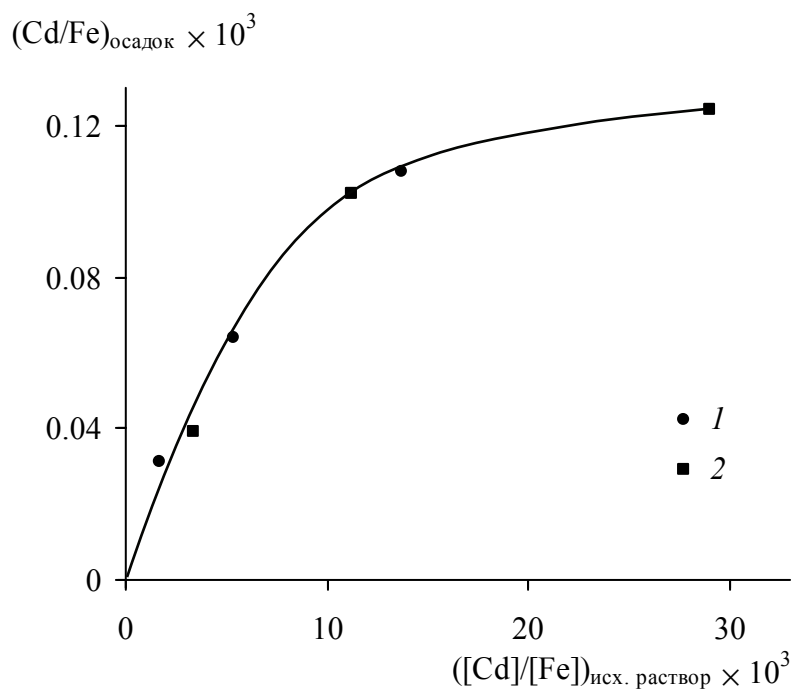


Рис. 2.16. Зависимость атомного отношения Cd/Fe в осадке оксигидроксида железа от отношения Cd/Fe в исходном растворе

Исходное содержание кадмия: 1 – 0.41 мкМ, 2 – 0.83 мкМ

Таблица 2.6. Константы устойчивости гидросокомплексов $MeOH^+$ в водных растворах [Smith, Martell, 1976] и доли свободных ионов марганца, меди, цинка, свинца и кадмия в морской воде [Turner et al., 1981]

Элемент	$\lg K_{MeOH^+}^0$	$\alpha_{Me^{2+}}$	$\lg(K_{MeOH^+}^0 \alpha_{Me^{2+}})$	$\lg k_{Me^{2+}}$
Mn	3.4	0.58	3.16	-0.70
Cu	6.3	0.09	5.25	-0.036
Zn	5.0	0.46	4.66	0
Pb	6.3	0.03	4.78	-0.013
Cd	3.9	0.03	2.38	-1.72

При разбавлении гидротермальных растворов 1 : 50 – 1 : 200, соответствующем окислению основной массы двухвалентного железа [Савенко, 1997], исходные отношения i/Fe в гидротермальных плюмах для марганца, меди, цинка и свинца выходят за пределы линейной зависимости (2.7) (рис. 2.12–2.15). Поэтому используемые в дальнейших расчетах значения коэффициента пропорциональности k_i для этих элементов (табл. 2.7) относятся к нелинейной области зависимости (2.6) при величинах отношений i/Fe в исходных растворах, равных таковым в плюмах с долей гидротермальных растворов 0.5–2%.

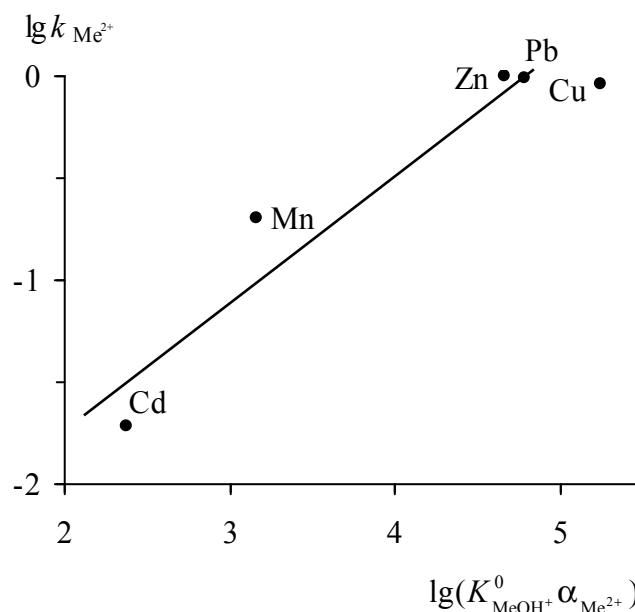


Рис. 2.17. Зависимость между логарифмами $k_{Me^{2+}}$ и произведения $K_{MeOH^+}^0 \alpha_{Me^{2+}}$

Таблица 2.7. Сравнение величин атомных отношений i/Fe в гидротермальных оксигидроксидах железа, рассчитанных по данным экспериментального моделирования и натуральных наблюдений

Элемент i	Средние концентрации, мкМ		Исходное отношение i/Fe в гидротермальном плюме* $\times 10^3$	Коэффициент k_i в уравнении (2.6)**	Отношение i/Fe в твердой фазе $\times 10^3$		
	в морской воде [Гордеев, 2012]	в гидротермальном растворе [Гурвич, 1998]			эксперимент	натуральные наблюдения	
						взвесь плюмов [Trocine, Trefry, 1988; German et al., 1991; Feely et al., 1994, 1996]	металлоносные осадки*** [Гурвич, 1998; Черкашев, 1992]
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

* При средней концентрации железа в гидротермальном растворе 3.5 мМ [Гурвич, 1998] и степени разбавления последнего 1 : 50 – 1 : 200.

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

*** Гидротермальная составляющая металлоносных осадков, рассчитанная по уравнениям (2.12) и (2.13).

По экспериментальным данным были оценены величины отношений i/Fe в гидротермальных оксигидроксидах железа, полученные путем умножения исходных отношений i/Fe в гидротермальных плюмах на коэффициент пропорциональности k_i при соответствующих исходных отношениях i/Fe . Как видно в табл. 2.7, расчетные значения отношений i/Fe в осадке оксигидроксидов железа хорошо согласуются с результатами натуральных наблюдений по составу взвешенного вещества подводных гидротермальных плюмов, что свидетельствует об определяющей роли процесса соосаждения марганца, меди, свинца и кадмия с оксигидроксидами железа в формировании химического состава взвеси плюмов. Исключение составляет цинк, для которого расчетные оценки в 5–10 раз превышают величину отношения Zn/Fe во взвеси плюмов. Концентрация цинка в подводных гидротермах характеризуется большой изменчивостью (0.001–2 мМ [Гричук, 1996; Гурвич, 1998]), поэтому расхождение расчетных и наблюдаемых значений, по-видимому, вызвано завышенным средним содержанием цинка в гидротермальных растворах.

Осаждение оксигидроксидов железа – основной твердой фазы гидротермальных плюмов – важный фактор формирования химического состава металлоносных осадков. В табл. 2.7 сопоставлены экспериментальные отношения i/Fe в оксигидроксидах железа с аналогичными отношениями в гидротермальной составляющей металлоносных осадков, вычисленными по уравнениям (2.12) и (2.13) с использованием осредненных данных сводок Е.Г. Гурвича [1998] и Г.А. Черкашева [1992] для Восточно-Тихоокеанского поднятия, хребта Хуан-де-Фука и Индийского океана.

Для меди, цинка, свинца и кадмия отношения i/Fe во взвеси оксигидроксидов железа подводных гидротермальных плюмов достаточно близки к таковым отношениям в гидротермальной составляющей металлоносных осадков, что указывает на непосредственную связь накопления этих элементов в металлоносных осадках с подводной гидротермальной деятельностью. Содержание марганца в гидротермальной составляющей металлоносных осадков на 1–2 порядка выше, чем во взвеси оксигидроксидов железа (величины атомных отношений Mn/Fe равны соответственно 0.24–0.36 и 0.002–0.036). Это позволяет сделать вывод о том, что накопление марганца в металлоносных осадках происходит, прежде всего, за счет осаждения собственных оксигидроксидов, образующихся в процессе биохимического окисления гидротермального марганца при участии железобактерий [Cowen et al., 1986; Тамбиев и др., 1992], тогда как соосаждение с оксигидроксидами железа играет второстепенную роль.

А.В. Дубинин и И.И. Волков [1992] привели данные по химическому составу осадков трансокеанского профиля, центральная часть которого пересекала Восточно-Тихоокеанское поднятие, испытывающее сильное влияние подводной вулканической деятельности. Расчет по уравнениям (2.12) и (2.13) показал, что в металлоносных осадках, приуроченных к Восточно-Тихоокеанскому поднятию, наблюдается тесная корреляция концентраций марганца и железа гидротермального генезиса (рис. 2.18):

$$\text{Mn}_H = 0.325\text{Fe}_H, \quad r = 0.957, \quad (2.19)$$

тогда как в краевых частях профиля, находящихся за пределами области распространения металлоносных осадков, эта закономерность нарушается [Савенко, 2007б].

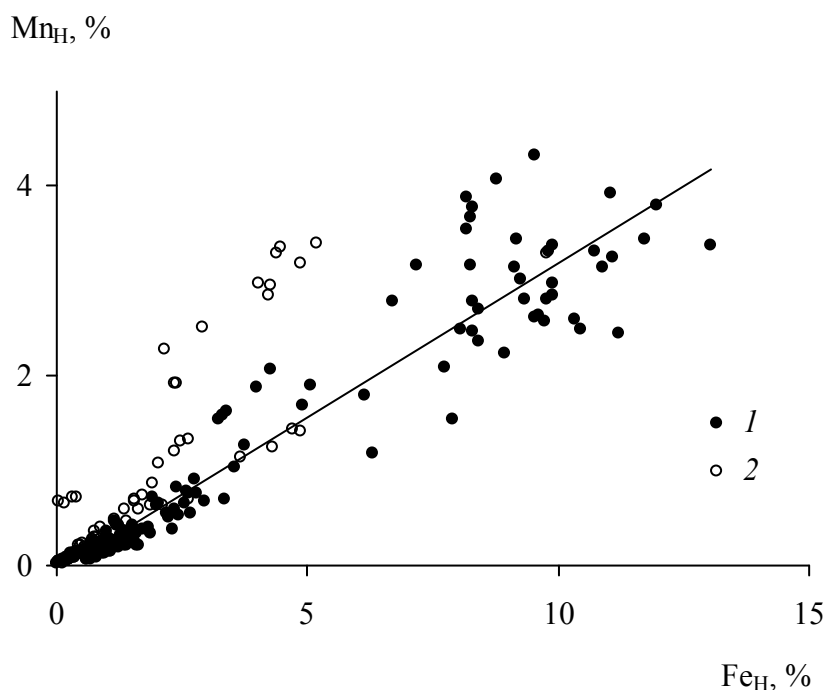


Рис. 2.18. Зависимость между концентрациями марганца и железа гидротермального происхождения в донных осадках профиля через Восточно-Тихоокеанское поднятие 1 – пробы, отобранные в районе распространения металлоносных осадков; 2 – пробы, отобранные вне района распространения металлоносных осадков

Таким образом, результаты экспериментов по моделированию соосаждения марганца, меди, цинка, свинца и кадмия с оксигидроксидами железа удовлетворительно согласуются с данными о содержании этих элементов во взвешенном веществе подводных гидротермальных плюмов, что свидетельствует ведущей роли соосаждения в межфазном распределении тяжелых металлов в процессе смешения гидротермальных растворов с морской водой. Для меди, цинка, свинца и кадмия отмечается близкое

соответствие концентраций во взвеси оксигидроксидов железа и гидротермальной составляющей металлоносных осадков, что указывает на решающий вклад гидротермального источника в накопление этих элементов в металлоносных осадках. Гидротермальный марганец, напротив, поступает в металлоносные осадки, в основном, в форме оксигидроксидов, образующихся биохимическим путем при участии железобактерий, тогда как соосаждение с оксигидроксидами железа имеет второстепенное значение.

2.4.2.2. Кобальт и никель

Концентрации кобальта и никеля в подводных гидротермах намного превышают содержание в морской воде [Von Damm et al., 1985a, b; Trefry et al., 1994; Гурвич, 1998]. В металлоносных осадках океана также отмечаются повышенные концентрации кобальта и никеля [Лисицын и др., 1990; Гурвич, 1998]. Эти элементы образуют труднорастворимые оксигидроксиды, что должно увеличивать эффективность их соосаждения с оксигидроксидами железа.

Результаты экспериментов [Савенко, 1999б] представлены в табл. 2.8–2.10. На рис. 2.19 и 2.20 показано, что наблюдается нелинейная связь (2.6) между отношениями i/Fe в осадке оксигидроксидов железа и исходном растворе. Приведение уравнения (2.6) к линейному виду позволило определить коэффициент пропорциональности k_i в этой зависимости: $k_{Co} = 0.5$, $k_{Ni} = 0.4$. Полученные значения совпадают с величинами k_i , оцененными графически по рис. 2.19 и 2.20 в линейной области зависимости (при низких исходных отношениях i/Fe).

Увеличение отношений i/Fe в осадке оксигидроксидов железа происходит даже при небольшом снижении рН. При исходном отношении Co/Fe , равном 0.10, и концентрации кобальта 10 мкМ уменьшение рН с 8.0 до 7.9 сопровождается увеличением отношения Co/Fe в твердой фазе с 0.0055 до 0.008. Для никеля в аналогичных условиях отношение Ni/Fe в осадке возрастает с 0.0045 до 0.009. По-видимому, это вызвано уменьшением скорости окисления двухвалентного железа при снижении рН раствора, вследствие чего достигается большая эффективность соосаждения.

При средних концентрациях железа, кобальта и никеля в гидротермальных растворах, равных 3500, 0.13 и 1.2 мкМ [Гурвич, 1998], и содержании кобальта и никеля в морской воде 0.02 и 8 нМ [Гордеев, 2012] величины атомных отношений Co/Fe и Ni/Fe в гидротермальных плюмах при разбавлении гидротермальных растворов

1 : 50 – 1 : 200 на стадии окисления основной массы двухвалентного железа [Савенко, 1997], составляют $3.8 \cdot 10^{-5}$ и $(4.5-8.0) \cdot 10^{-4}$. Умножив исходные отношения i/Fe на коэффициент эффективности соосаждения k_i , равный 0.5 для кобальта и 0.4 для никеля, получим атомные отношения Co/Fe и Ni/Fe во взвеси оксигидроксидов железа: соответственно $1.9 \cdot 10^{-5}$ и $(1.8-3.2) \cdot 10^{-4}$.

Таблица 2.8. Соосаждение кобальта с оксигидроксидами железа из морской воды

Концентрации в растворе, мкМ			Отношение Co/Fe		% удаления кобальта из раствора	pH
Fe	Co		в исходном растворе	в твердой фазе		
исходная	исходная	равновесная				
100	4.97	4.43	0.050	0.0054	10.9	8.12
200	«	4.17	0.025	0.0040	16.1	8.08
400	«	3.85	0.012	0.0028	22.5	7.95
600	«	3.77	0.008	0.0020	24.1	7.81
100	5.01	4.37	0.050	0.0064	12.8	7.96
200	«	3.83	0.025	0.0059	23.6	7.93
400	«	3.21	0.013	0.0045	35.9	7.89
600	«	3.09	0.008	0.0032	38.3	7.84
100	10.4	9.83	0.104	0.0057	5.5	8.08
200	«	9.38	0.052	0.0051	9.8	8.01
400	«	8.79	0.026	0.0040	15.5	7.91
600	«	8.49	0.017	0.0032	18.4	7.79
100	10.3	9.53	0.103	0.0077	7.5	7.95
200	«	9.08	0.052	0.0061	11.8	7.88
400	«	8.24	0.026	0.0052	20.0	7.84
600	«	7.63	0.017	0.0045	25.9	7.81
100	19.7	18.1	0.197	0.0160	8.1	8.05
200	«	17.5	0.099	0.0110	11.2	7.91
400	«	16.7	0.049	0.0075	15.2	7.73
600	«	16.0	0.033	0.0062	18.8	7.71
100	19.7	17.7	0.197	0.0200	10.2	7.95
200	«	17.0	0.099	0.0135	13.7	7.86
400	«	16.1	0.049	0.0090	18.3	7.72
600	«	15.0	0.033	0.0078	23.9	7.70

Таблица 2.9. Соосаждение никеля с оксигидроксидами железа из морской воды

Концентрации в растворе, мкМ			Отношение Ni/Fe		% удаления никеля из раствора	pH
Fe	Ni		в исходном растворе	в твердой фазе		
исходная	исходная	равновесная				
100	5.47	4.88	0.055	0.0059	10.8	8.12
200	«	4.63	0.027	0.0042	15.4	8.08
400	«	4.38	0.014	0.0027	19.9	7.95
600	«	4.28	0.009	0.0020	21.8	7.81
100	5.63	4.78	0.056	0.0085	15.1	7.96
200	«	4.25	0.028	0.0069	24.5	7.93
400	«	3.69	0.014	0.0049	34.5	7.89
600	«	3.28	0.009	0.0039	41.7	7.84
100	11.8	11.28	0.118	0.0052	4.4	8.08
200	«	11.06	0.059	0.0037	6.3	8.01
400	«	10.62	0.030	0.0030	10.0	7.91
600	«	10.34	0.020	0.0024	12.4	7.79
100	11.9	10.96	0.119	0.0094	7.9	7.95
200	«	10.28	0.060	0.0081	13.6	7.88
400	«	9.75	0.030	0.0054	18.1	7.84
600	«	9.36	0.020	0.0042	21.3	7.81
100	20.0	18.7	0.200	0.0130	6.5	8.05
200	«	18.1	0.100	0.0095	9.5	7.91
400	«	17.1	0.050	0.0073	14.5	7.73
600	«	16.4	0.033	0.0060	18.0	7.71
100	19.9	18.4	0.199	0.0150	7.5	7.95
200	«	17.5	0.100	0.0120	12.1	7.86
400	«	16.1	0.050	0.0095	19.1	7.72
600	«	15.3	0.033	0.0077	23.1	7.70

Экспериментальные оценки отношений Co/Fe и Ni/Fe в оксигидроксидах железа по порядку величины совпадают с данными натуральных наблюдений о составе взвеси подводных гидротермальных плюмов: Co/Fe = $1.2 \cdot 10^{-4}$, Ni/Fe = $(0.5-2.6) \cdot 10^{-4}$ [Trocine, Trefry, 1988; German et al., 1991; Metz, Trefry, 1993; Feely et al., 1994, 1996]. Это также как для рассмотренных выше тяжелых металлов указывает на преобладающую роль процесса соосаждения кобальта и никеля с оксигидроксидами железа в формировании химического состава взвешенного вещества гидротермальных плюмов.

Таблица 2.10. Соосаждение кобальта и никеля с оксигидроксидами железа при смешении модельного гидротермального раствора с морской водой

Концентрации в модельном гидротермальном растворе, мкМ			Атомное отношение $i/\text{Fe} \times 10^3$			
			в исходном растворе		в твердой фазе	
Fe	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni
12230	27.2	72.4	2.22	5.92	0.66	0.83
3730	35.6	76.4	9.54	20.5	1.73	0.92
1441	45.0	80.1	31.2	55.6	1.90	1.90
12300	10.4	27.3	0.85	2.22	0.46	0.26
3756	12.4	29.3	3.30	7.80	0.55	0.88
1482	14.4	31.0	9.72	20.9	0.72	1.45

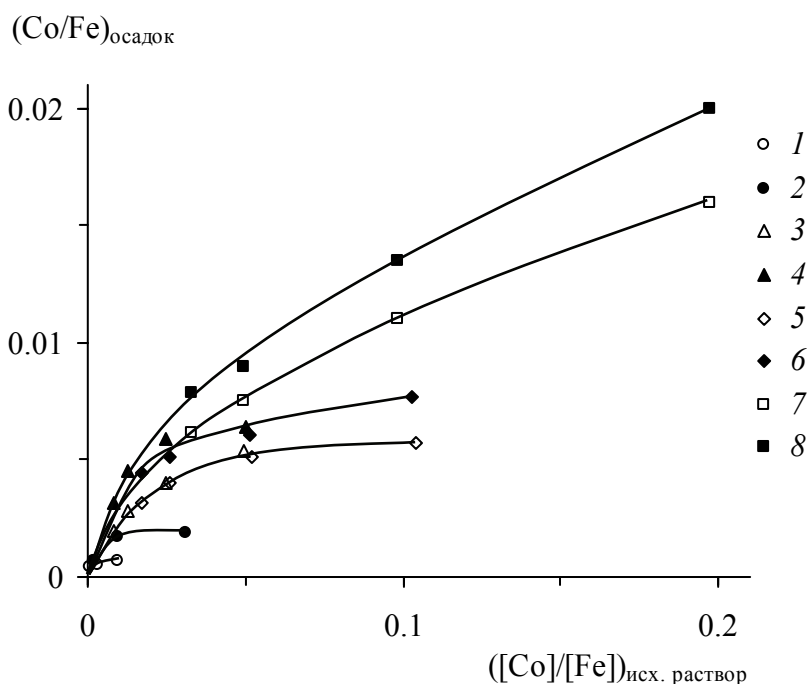


Рис. 2.19. Зависимость атомного отношения Co/Fe в осадке оксигидроксида железа от отношения Co/Fe в исходном растворе

1 – $[\text{Co}] = 0.25$ мкМ; 2 – $[\text{Co}] = 0.71$ мкМ; 3 – $[\text{Co}] = 5$ мкМ, $\text{pH} = 8.03 \pm 0.15$;
 4 – то же, $\text{pH} = 7.93 \pm 0.08$; 5 – $[\text{Co}] = 10$ мкМ, $\text{pH} = 7.99 \pm 0.18$; 6 – то же, $\text{pH} = 7.90 \pm 0.10$;
 7 – $[\text{Co}] = 20$ мкМ, $\text{pH} = 7.91 \pm 0.20$; 8 – то же, $\text{pH} = 7.85 \pm 0.15$

Значения отношений Co/Fe и Ni/Fe в гидротермальной составляющей металлоносных осадков океанов, рассчитанные по уравнениям (2.12) и (2.13), приведены в табл. 2.11, из которой видно, что они почти на порядок выше оценок, основанных на результатах экспериментов и натуральных наблюдений о составе взвеси подводных гидротермальных плюмов.

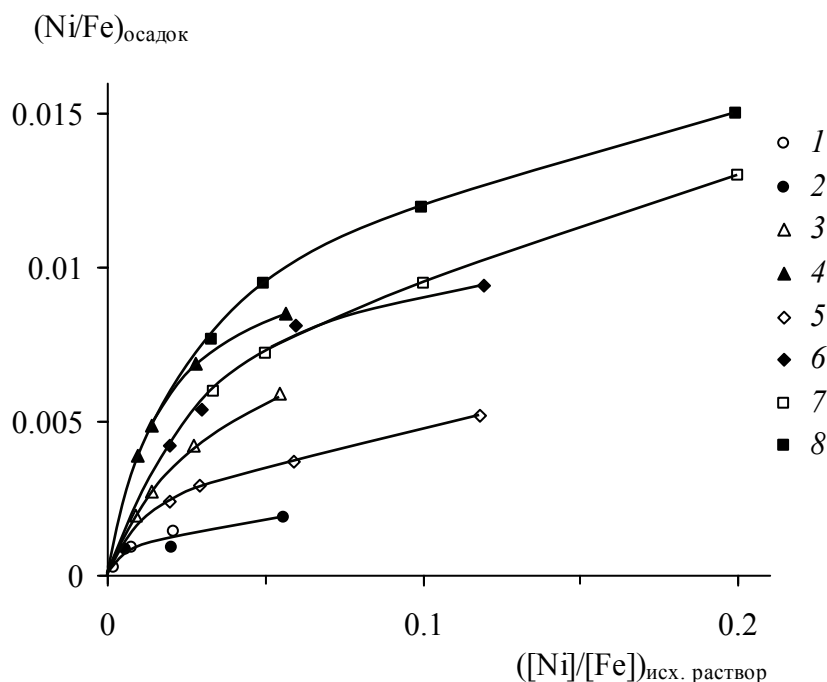


Рис. 2.20. Зависимость атомного отношения Ni/Fe в осадке оксигидроксида железа от отношения Ni/Fe в исходном растворе

1 – $[Ni] = 0.6$ мкМ; 2 – $[Ni] = 1.5$ мкМ; 3 – $[Ni] = 5.5$ мкМ, $pH = 8.03 \pm 0.15$;
 4 – то же, $pH = 7.93 \pm 0.08$; 5 – $[Ni] = 12$ мкМ, $pH = 7.99 \pm 0.18$; 6 – то же, $pH = 7.90 \pm 0.10$;
 7 – $[Ni] = 20$ мкМ, $pH = 7.91 \pm 0.20$; 8 – то же, $pH = 7.85 \pm 0.15$

Помимо соосаждения с оксигидроксидами железа, источником накопления кобальта и никеля в металлоносных осадках могут быть процессы сорбционного извлечения оксигидроксидами марганца, образование которых происходит при участии железомарганцевых бактерий, широко распространенных в районах активной подводной гидротермальной деятельности [Cowen et al., 1986; Тамбиев и др., 1992]. Известно, что в железомарганцевых конкрециях океана интенсивное накопление кобальта и никеля сопряжено с присутствием диоксида марганца, являющегося одной из главных минеральных фаз [Волков, 1979; Батулин, 1986]. Высокие концентрации марганца в металлоносных осадках, по-видимому, также обусловлены наличием рассеянного диоксида марганца. Как показано на рис. 2.21 и 2.22, построенных по данным [Литология..., 1979], в поверхностном слое осадков трансокеанского профиля в северной части Тихого океана наблюдается достаточно тесная корреляция кобальта и никеля с содержанием марганца ($r = 0.62$ и 0.90), тогда как связь с содержанием железа практически отсутствует ($r = 0.17$ и 0.09). Исходя из этого, можно предположить, что извлечение кобальта и никеля из морской воды оксигидроксидами марганца приводит к увеличению концентраций этих элементов в металлоносных осадках по сравнению с взвешенным веществом гидротермальных плюмов.

Таблица 2.11. Концентрации железа, марганца, кобальта, никеля и отношения Co/Fe и Ni/Fe в гидротермальной составляющей металлоносных осадков *, рассчитанные по данным Е.Г. Гурвича [1998]

Компонент	Юго-восточная часть Тихого океана	Северная часть Восточно-Тихоокеанского поднятия	Хребет Хуан-де-Фука	Индийский океан
Фоновые осадки				
Al	7.80	8.40	8.40	7.30
Fe	5.80	5.06	5.80	5.00
Mn	0.75	0.41	0.75	0.70
Co	32	32	32	37
Ni	136	136	136	106
Металлоносные осадки				
Al	4.35	4.77	5.25	5.42
Fe	16.86	12.79	11.09	11.85
Mn	5.07	2.65	3.13	2.47
Co	218	110	63	155
Ni	826	245	272	356
Гидротермальная составляющая металлоносных осадков				
Fe	13.63	9.92	7.47	8.14
Mn	4.65	2.42	2.66	1.95
Co	200	92	43	128
Ni	750	168	187	277
Co/Fe: весовое	$1.47 \cdot 10^{-3}$	$9.27 \cdot 10^{-4}$	$5.76 \cdot 10^{-4}$	$1.57 \cdot 10^{-3}$
атомное	$1.39 \cdot 10^{-3}$	$8.78 \cdot 10^{-4}$	$5.46 \cdot 10^{-4}$	$1.49 \cdot 10^{-3}$
Ni/Fe: весовое	$5.50 \cdot 10^{-3}$	$1.69 \cdot 10^{-3}$	$2.50 \cdot 10^{-3}$	$3.40 \cdot 10^{-3}$
атомное	$5.23 \cdot 10^{-3}$	$1.61 \cdot 10^{-3}$	$2.38 \cdot 10^{-3}$	$3.23 \cdot 10^{-3}$

* Al, Fe, Mn – %; Co, Ni – 10^{-4} %.

На основании проведенных экспериментов можно утверждать, что накопление кобальта и никеля во взвеси гидротермальных плюмов происходит преимущественно в результате соосаждения с гидротермальными оксигидроксидами железа. Вместе с тем в металлоносных осадках океана накопление значительной части кобальта и никеля связано с дополнительным извлечением этих элементов из морской воды рассеянными оксигидроксидами марганца.

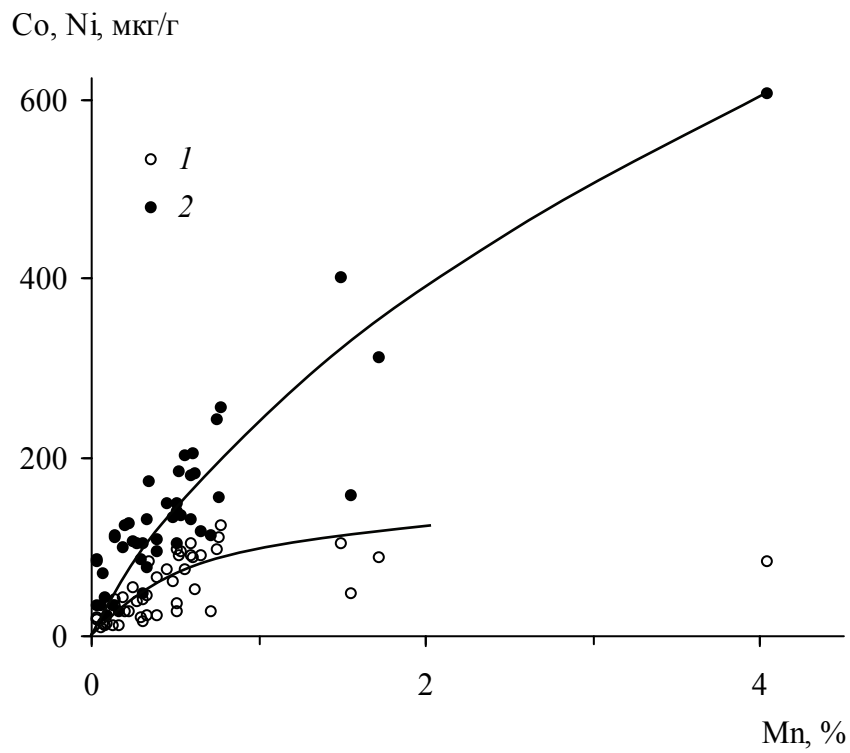


Рис. 2.21. Связь концентраций кобальта (1) и никеля (2) с содержанием марганца в донных отложениях трансокеанского профиля

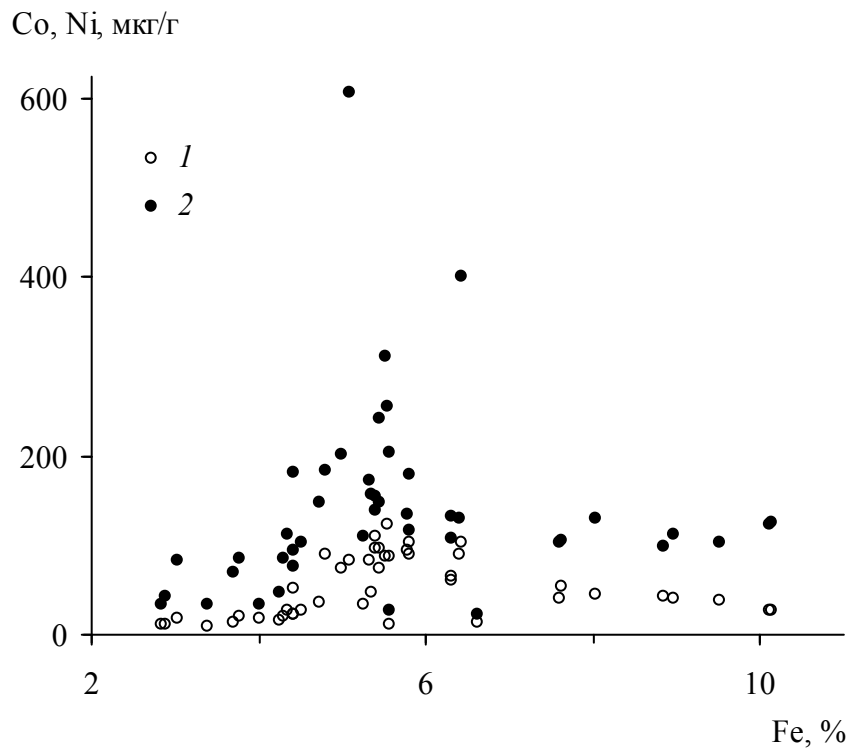


Рис. 2.22. Связь концентраций кобальта (1) и никеля (2) с содержанием железа в донных отложениях трансокеанского профиля

2.4.2.3. Ртуть

Немногочисленные аналитические данные [Metz et al., 1988; Лисицын и др., 1990; Черкашев, 1992; Zhao, Yan, 1994] указывают на более высокое содержание ртути в металлоносных осадках океана по сравнению с другими типами пелагических осадков. Принимая во внимание сильную адсорбцию ртути на оксидах и гидроксидах железа [Сауков, Озерова, 1965; Сауков и др., 1972], можно предположить, что накопление ртути в металлоносных осадках обусловлено ее соосаждением с оксигидроксидами железа, образующимися в подводных гидротермальных плюмах.

В ходе экспериментов [Савенко, 1999в] по соосаждению ртути с оксигидроксидами железа из морской воды (табл. 2.12) установлена нелинейная зависимость (2.6) между отношениями Hg/Fe в осадке оксигидроксидов и исходном растворе (рис. 2.23). С ростом исходного отношения Hg/Fe от 0.0005 до 0.012 коэффициент эффективности соосаждения k_{Hg} уменьшается от 0.10 до 0.017. Причина такого низкого значения k_{Hg} , несмотря на сильную сорбционную способность оксигидроксидов железа в отношении ртути, заключается, по-видимому, в том, что в морской воде двухвалентная ртуть практически полностью находится в форме хлоридных комплексов [Покровский, Савенко, 1994]. Поэтому удаление ртути из морской воды не превышает нескольких процентов, и зависимость эффективности соосаждения от исходной концентрации ртути в растворе отсутствует.

По данным Г.А. Черкашева [1992], в районе Восточно-Тихоокеанского поднятия (11–14° с.ш.) содержание ртути в металлоносных осадках составляет 2.1 мкг/г, тогда как для пелагических глин оно в 6–7 раз ниже (0.32 мкг/г). В металлоносных осадках Срединно-Атлантического хребта содержание ртути тоже аномально высокое (1.2 мкг/г) и в 6 раз превосходит таковое для пелагических осадков этого района (0.19 мкг/г) [Metz et al., 1988]. Вместе с тем, по данным А.П. Лисицына с соавторами [1990], для древних металлоносных океанских осадков такого сильного обогащения ртутью не наблюдается. Так, для наиболее молодых осадков Тихого океана возрастом 5–10 млн лет и отложений окраинных бассейнов концентрация ртути составляет 1.2 мкг/г, но с увеличением возраста осадков до 30–40 млн лет она снижается до 0.4 мкг/г в Тихом океане и до 0.1 мкг/г в Атлантическом океане. При этом с увеличением возраста осадков также происходит уменьшение содержания железа.

Повышенные концентрации ртути в металлоносных осадках могут быть связаны с высоким содержанием оксигидроксидов железа и марганца – сорбентов ртути, причем

ее накопление не обязательно является следствием дополнительного поступления из подводных гидротермальных источников. Надежные прямые определения содержания ртути в подводных гидротермах океанов отсутствуют, поэтому для нахождения этого параметра мы воспользовались косвенным методом оценки на основе полученных экспериментальных данных.

Таблица 2.12. Соосаждение ртути с оксигидроксидами железа из морской воды

Концентрации в растворе, мкМ			Отношение Hg/Fe $\times 10^3$		% удаления ртути из раствора	pH
Fe	Hg		в исходном растворе	в твердой фазе		
исходная	исходная	равновесная				
20	0.050	0.048	2.50	0.100	4.0	8.14
50	«	0.048	1.00	0.040	4.0	8.08
100	«	0.046	0.50	0.040	8.0	8.03
200	«	0.047	0.25	0.015	6.0	8.00
20	0.050	0.048	2.50	0.100	4.0	7.96
50	«	0.046	1.00	0.080	8.0	7.97
100	«	0.047	0.50	0.030	6.0	7.95
200	«	0.045	0.25	0.025	10.0	7.96
20	0.109	0.106	5.45	0.150	2.8	8.17
50	«	0.102	2.18	0.140	6.4	8.09
100	«	0.098	1.09	0.110	10.1	8.04
200	«	0.100	0.55	0.045	8.3	8.03
20	0.109	0.106	5.45	0.150	2.8	7.99
50	«	0.106	2.18	0.060	2.8	7.97
100	«	0.102	1.09	0.070	6.4	7.94
200	«	0.100	0.55	0.045	8.3	7.90
20	0.248	0.244	12.4	0.200	1.6	8.20
50	«	0.244	4.96	0.080	1.6	8.11
100	«	0.240	2.48	0.080	3.2	8.03
200	«	0.240	1.24	0.040	3.2	8.00
20	0.248	0.244	12.4	0.200	1.6	7.99
50	«	0.245	4.96	0.060	1.2	7.97
100	«	0.245	2.48	0.030	1.2	7.94
200	«	0.242	1.24	0.030	2.4	7.90

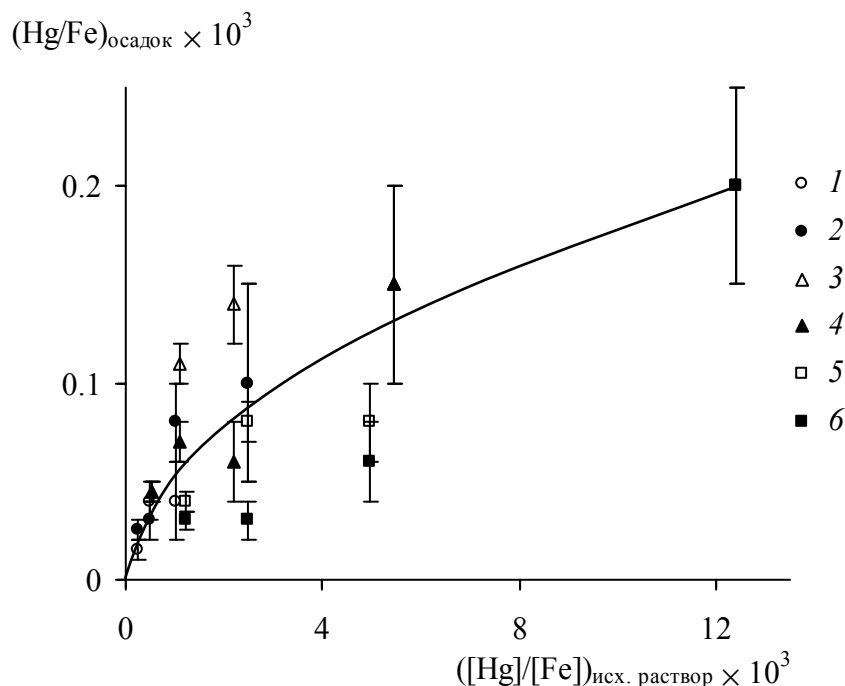


Рис. 2.23. Зависимость атомного отношения Hg/Fe в осадке оксигидроксида железа от отношения Hg/Fe в исходном растворе

1 – [Hg] = 0.05 мкМ, pH = 8.07±0.07; 2 – то же, pH = 7.96±0.01; 3 – [Hg] = 0.11 мкМ, pH = 8.10±0.07; 4 – то же, pH = 7.95±0.05; 5 – [Hg] = 0.25 мкМ, pH = 8.10±0.05; 6 – то же, pH = 7.95±0.05; вертикальные линии соответствуют погрешности измерений

Содержание ртути в гидротермальных оксигидроксидах железа, согласно [Metz et al., 1988], составляет 0.2–0.8 мкг/г, что приводит к весовому отношению Hg/Fe в твердой фазе $(0.3\text{--}1.3)\cdot 10^{-6}$, или $(0.09\text{--}0.35)\cdot 10^{-6}$ в атомном выражении. Концентрация ртути в гидротермах, связанных с наземным вулканизмом, обычно не превышает первых десятков мкг/л [Сауков и др., 1972], тогда как содержание железа, как правило, в тысячи раз выше [Уайт, 1965]. Это позволяет принять коэффициент пропорциональности k_{Hg} в уравнении (2.6) равным 0.1 и по известной величине отношения Hg/Fe в гидротермальных оксигидроксидах железа определить это отношение в исходном растворе, в котором они формировались: $(0.9\text{--}3.5)\cdot 10^{-6}$ в атомных единицах. В обычной морской воде средние концентрации ртути и железа равны соответственно 0.001 и 0.5 нМ [Гордеев, 2012], а отношение Hg/Fe составляет $2\cdot 10^{-3}$. Согласно нашим оценкам [Савенко, 1997], образование основной массы оксигидроксида железа в подводных гидротермальных плюмах происходит при степени разбавления гидротермальных растворов морской водой от 1 : 50 до 1 : 200. Приняв среднюю концентрацию растворенного железа в гидротермальных растворах равной 3.5 мМ [Гурвич, 1998],

получим, что гидротермальные оксигидроксиды железа образовывались в растворе, содержащем 0.02–0.24 нМ ртути, что более чем на порядок выше средней концентрации ртути в обычной морской воде. Отсюда следует, что наблюдаемое содержание ртути в гидротермальных оксигидроксидах железа практически полностью обусловлено ее дополнительным поступлением из вулканогенных источников и подводная гидротермальная деятельность играет важнейшую роль в обогащении металлоносных осадков ртутью, которая накапливается в них в результате сорбции на оксигидроксидах железа и марганца.

При содержании ртути в гидротермальных плюмах 0.02–0.24 нМ и степени разбавления гидротермальных растворов 1 : 50 – 1 : 200 концентрация ртути в последних должна находиться в пределах 1–48 нМ, или 0.2–9.6 мкг/л, т.е. приблизительно в таких же количествах, как в наземных гидротермах [Сауков и др., 1972].

Изложенный материал указывает на низкую эффективность соосаждения ртути с оксигидроксидами железа. Тем не менее, повышенные концентрации ртути в металлоносных осадках океана связаны с высоким содержанием в них оксигидроксилов железа и марганца, которые сорбционно накапливают ртуть из водной среды, обогащенной ртутью вулканогенных источников.

2.4.3. Соосаждение элементов-гидролизатов

Элементы этой группы образуют труднорастворимые оксигидроксиды и, присутствуя в растворе в небольших количествах, эффективно соосаждаются с оксигидроксидами железа. Данный процесс должен контролировать поведение микроэлементов-гидролизатов в подводных гидротермальных плюмах.

2.4.3.1. Алюминий

Концентрация растворенного алюминия в подводных гидротермах изменяется в диапазоне 1–15 мкМ [Michard et al., 1984; Von Damm et al., 1985a, b; Von Damm, Bischoff, 1987; Campbell et al., 1988] при среднем содержании 6.7 мкМ [Гурвич, 1998], что более чем на 3 порядка превышает его среднее содержание в морской воде, равное 0.002 мкМ [Гордеев, 2012]. В подводных гидротермальных плюмах отмечаются аномально высокие концентрации алюминия [Лисицын и др., 1990; Lunel et al., 1990], однако корреляция алюминия с железом выражена очень слабо [German et al., 1991]. Поскольку абсолютные концентрации алюминия в гидротермальных растворах

намного ниже содержания железа, слабая корреляция между взвешенными формами алюминия и железа может быть обусловлена присутствием терригенной взвеси, в которой алюминий является одним из главных компонентов. При смешении подводных гидротермальных растворов с морской водой переход растворенного алюминия во взвешенное состояние может быть связан либо с образованием собственной труднорастворимой фазы оксигидроксидов алюминия, либо с соосаждением с оксигидроксидами железа, т.к. из-за низких концентраций взвешенных веществ не гидротермального генезиса сорбционное извлечение ими алюминия имеет, вероятно, подчиненное значение.

Проведенные нами эксперименты [Савенко, 1996] показали, что растворимость свежесожденного гидроксида алюминия в морской воде возрастает при увеличении кислотности среды: с 3–4 мкМ при $\text{pH} = 8.2\text{--}8.1$ до 250–560 мкМ при $\text{pH} = 3.5\text{--}3.0$. При смешении гидротермальных и морских вод происходит одновременное повышение pH и уменьшение концентрации алюминия за счет разбавления, однако ни на одном из этапов смешения состояние насыщения по оксигидроксидам алюминия не достигается (рис. 2.24).

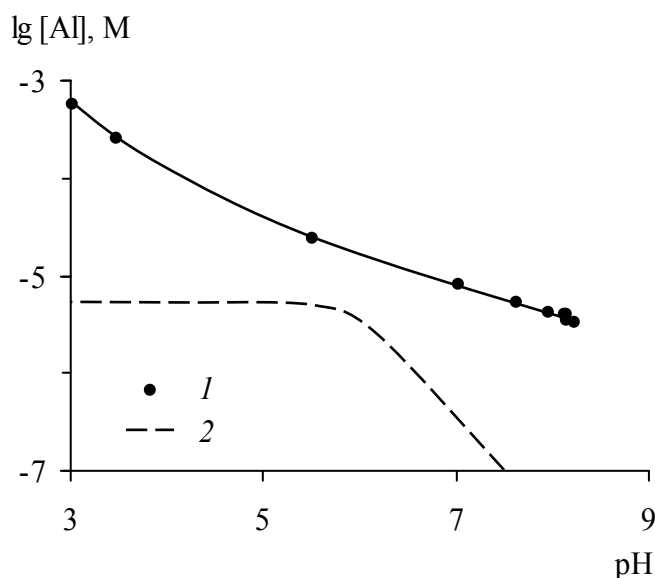


Рис. 2.24. Растворимость свежесожденного гидроксида алюминия в морской воде (1) и изменение концентрации алюминия в процессе смешения гидротермального раствора с $\text{pH} = 3.3$ и морской воды с $\text{pH} = 7.7$ (2) [Савенко, 1996]

Результаты экспериментов [Савенко, 1996] по моделированию соосаждения алюминия с оксигидроксидами железа из морской воды приведены в табл. 2.13. Как видно на рис. 2.25, при одинаковых исходных концентрациях алюминия и железа

полнота соосаждения с ростом величины рН уменьшается, несмотря на снижение растворимости оксигидроксидов алюминия: максимальная эффективность соосаждения – ~76% – наблюдается при рН = 7.8, тогда как при рН = 8.5 она составляет лишь 30%. Причиной установленной закономерности, по-видимому, служит замедление процесса окисления двухвалентного железа в кислой области [Millero et al., 1987], обеспечивающее более длительный контакт новообразованной поверхности частиц оксигидроксидов железа с раствором. При увеличении исходного отношения Al/Fe в растворе аналогичное отношение в осадке оксигидроксидов железа нелинейно возрастает, повышаясь также с ростом исходной концентрации алюминия (рис. 2.26).

Таблица 2.13. Соосаждение алюминия с оксигидроксидами железа из морской воды

Концентрации в растворе, мкМ			Отношение Al/Fe		% удаления алюминия из раствора	рН
Fe	Al		в исходном растворе	в твердой фазе		
исходная	исходная	равновесная				
10	0.60	0.33	0.060	0.027	45.0	7.92
20	«	0.07	0.030	0.027	88.3	7.89
30	«	<0.01	0.020	0.020	100.0	7.89
40	«	<0.01	0.015	0.015	100.0	7.85
10	0.93	0.53	0.093	0.040	43.0	7.90
20	«	0.30	0.047	0.032	67.7	7.89
30	«	0.05	0.031	0.029	94.6	7.89
40	«	<0.01	0.023	0.023	100.0	7.84
10	2.00	1.23	0.200	0.077	38.5	7.96
20	«	0.83	0.100	0.059	58.5	7.94
30	«	0.33	0.067	0.056	83.5	7.92
40	«	0.05	0.050	0.049	97.5	7.89
20	0.97	0.67	0.049	0.015	30.9	8.50
«	«	0.67	«	0.015	30.9	8.40
«	«	0.60	«	0.019	38.1	8.30
«	«	0.67	«	0.015	30.9	8.23
«	«	0.53	«	0.022	45.4	8.09
«	«	0.47	«	0.025	51.5	7.97
«	«	0.47	«	0.025	51.5	7.92
«	«	0.23	«	0.037	76.3	7.79

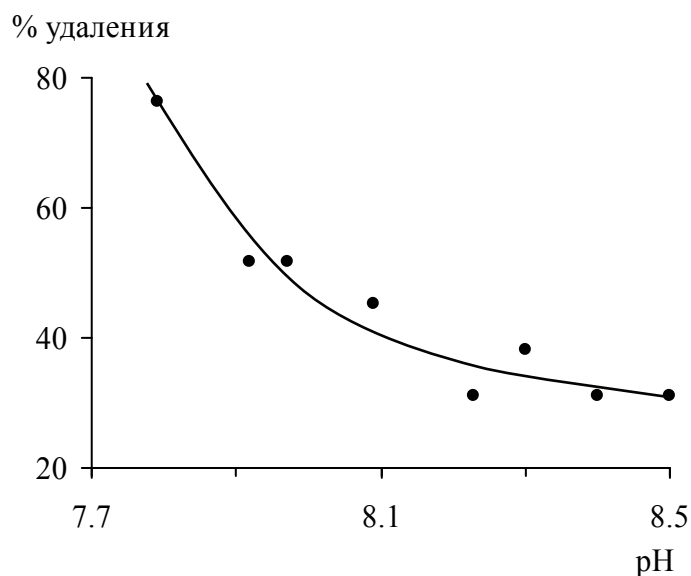


Рис. 2.25. Зависимость процента удаления алюминия из раствора при соосаждении с оксигидроксидами железа от величины pH

Исходные концентрации алюминия и железа – соответственно 1 и 20 мкМ

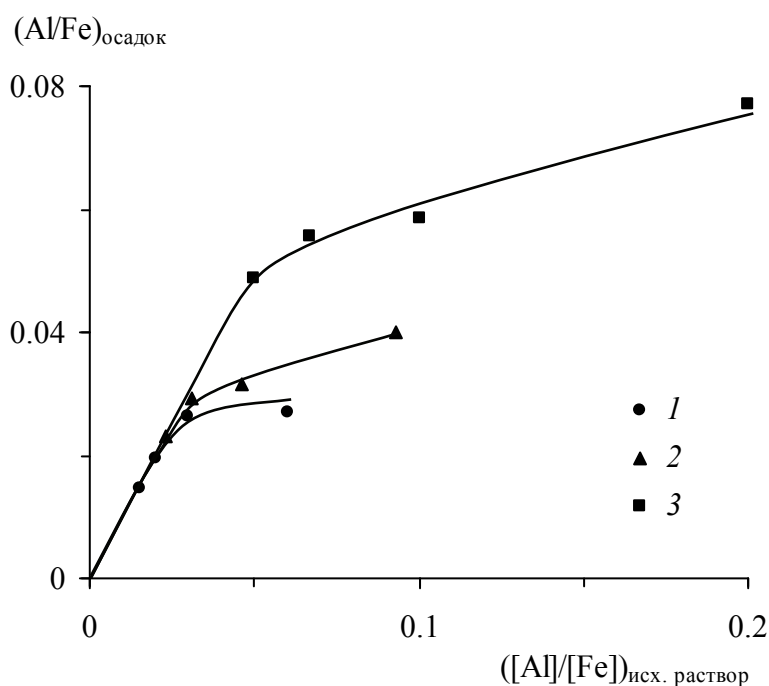


Рис. 2.26. Зависимость атомного отношения Al/Fe в осадке оксигидроксидами железа от отношения Al/Fe в исходном растворе

Исходные концентрации алюминия: 1 – 0.5 мкМ, 2 – 1 мкМ, 3 – 2 мкМ

Согласно данным о содержании алюминия и железа в подводных гидротермальных растворах [Michard et al., 1984; Von Damm et al., 1985a, b; Von Damm, Bischoff, 1987; Campbell et al., 1988; Гурвич, 1998], исходное отношение Al/Fe изменяется от $1.2 \cdot 10^{-4}$ до $5.3 \cdot 10^{-2}$, составляя в среднем $2.0 \cdot 10^{-3}$. Этот диапазон соответствует области линейной

зависимости (2.7) с максимальным коэффициентом эффективности соосаждения k_{Al} , равным 1.0 (рис. 2.26). Поскольку содержание алюминия в гидротермальных растворах в 20–10 000 раз ниже концентрации железа, он может почти полностью удаляться в процессе соосаждения с оксигидроксидами железа в гидротермальных плюмах. Полученные результаты позволяют предположить, что в металлоносных осадках, содержащих свыше 10% гидротермального железа, до 0.5% алюминия имеет гидротермальный генезис. Хотя по абсолютной величине это значительно меньше аналитически определяемых концентраций алюминия, для которого характерно в основном терригенное происхождение, изучение подвижных форм алюминия может дать ценную информацию о процессах формирования металлоносных осадков.

Представленный материал показывает, что при смешении подводных гидротермальных растворов с повышенными концентрациями алюминия и морской воды собственная фаза оксигидроксида алюминия не осаждается, а происходит соосаждение растворенного алюминия с оксигидроксидами железа, образующимися при окислении железа (II) подводных гидротерм. Оцененное по экспериментальным данным отношение Al/Fe в гидротермальных оксигидроксидах железа ($1.2 \cdot 10^{-4}$ – $5.3 \cdot 10^{-2}$ при среднем значении $2.0 \cdot 10^{-3}$) близко к аналогичному отношению в исходных гидротермальных растворах.

2.4.3.2. Галлий, редкоземельные элементы и торий

Галлий, редкоземельные элементы и торий – типичные микроэлементы-гидролизаты, находящиеся в подводных гидротермальных источниках в низких концентрациях. Они образуют труднорастворимые оксигидроксиды и эффективно соосаждаются с оксигидроксидами железа.

По химическим свойствам галлий является близким аналогом алюминия, иттрий очень схож с редкоземельными элементами, торий – с цирконием, гафнием и титаном. Поэтому результаты наших экспериментов [Савенко, Покровский, 2007] по моделированию соосаждения галлия, редкоземельных элементов и тория с оксигидроксидами железа из морской воды можно вполне обосновано распространить и на другие микроэлементы, обладающие близкими химическими свойствами.

Очень низкие концентрации микроэлементов-гидролизатов в морской воде [Nozaki, 1992; Гордеев, 2012] и образование ими прочных комплексов со многими органическими лигандами делают возможным влияние органического вещества на эффективность соосаждения. С целью проверки этого предположения в части

опытов соосаждение микроэлементов-гидролизатов изучали в присутствии различных органических веществ (хитозана, пектина, альгиновой и глюкуроновой кислот) с концентрацией 20 мг/л. Результаты экспериментов приведены в табл. 2.14.

Таблица 2.14. Соосаждение галлия, редкоземельных элементов и тория с оксигидроксидами железа из морской воды

Концентрации в растворе, мкМ				Отношение $i/Fe \times 10^3$		% удаления элемента i из раствора	рН
Fe		элемент i		в исходном растворе	в твердой фазе		
исходная	равновес.	исходная	равновес.				
1	2	3	4	5	6	7	8
Галлий							
200	5	33.8	14.4	169	99.5	57.4	8.11
400	9	«	3.44	84.5	77.6	89.8	7.98
600	6	«	1.15	56.3	54.9	96.6	7.77
800	8	«	0.36	42.3	42.2	98.9	7.43
400*	195	«	16.5	84.5	84.4	51.2	7.97
400**	6	«	4.21	«	75.1	87.6	7.95
400***	5	«	5.05	«	72.8	85.0	7.98
400****	7	«	5.83	«	71.2	82.8	7.96
Самарий							
200	5	0.0087	0.0022	0.043	0.033	74.6	8.11
400	9	«	0.0006	0.022	0.021	93.1	7.98
600	6	«	0.0002	0.014	0.014	98.2	7.77
800	8	«	0.0004	0.011	0.010	95.5	7.43
400*	195	«	0.0041	0.022	0.023	53.3	7.97
400**	6	«	0.0007	«	0.020	91.9	7.95
400***	5	«	0.0010	«	0.019	88.5	7.98
400****	7	«	0.0006	«	0.021	93.4	7.96
Европий							
200	5	0.0029	0.0010	0.0147	0.0099	65.9	8.11
400	9	«	0.0006	0.0073	0.0060	79.7	7.98
600	6	«	0.0002	0.0049	0.0046	92.9	7.77
800	8	«	0.0003	0.0037	0.0034	91.2	7.43
400*	195	«	0.0018	0.0073	0.0056	39.4	7.97
400**	6	«	0.0004	«	0.0064	85.8	7.95
400***	5	«	0.0002	«	0.0068	91.9	7.98
400****	7	«	0.0003	«	0.0068	90.8	7.96

1	2	3	4	5	6	7	8
Гадолиний							
200	5	0.016	0.0071	0.080	0.046	55.7	8.11
400	9	«	0.0028	0.040	0.034	82.5	7.98
600	6	«	0.0009	0.027	0.025	94.2	7.77
800	8	«	0.0002	0.020	0.020	98.5	7.43
400 [*]	195	«	0.0092	0.040	0.033	42.2	7.97
400 ^{**}	6	«	0.0026	«	0.034	84.0	7.95
400 ^{***}	5	«	0.0021	«	0.035	86.9	7.98
400 ^{****}	7	«	0.0032	«	0.033	80.1	7.96
Тербий							
200	5	0.032	0.020	0.158	0.057	35.3	8.11
400	9	«	0.014	0.079	0.045	56.1	7.98
600	6	«	0.007	0.053	0.041	76.8	7.77
800	8	«	0.004	0.040	0.035	87.9	7.43
400 [*]	195	«	0.019	0.079	0.060	38.5	7.97
400 ^{**}	6	«	0.013	«	0.048	60.2	7.95
400 ^{***}	5	«	0.012	«	0.049	60.9	7.98
400 ^{****}	7	«	0.014	«	0.046	57.3	7.96
Торий							
200	5	0.0096	0.0027	0.048	0.035	71.6	8.11
400	9	«	0.0002	0.024	0.024	97.9	7.98
600	6	«	(0)	0.016	0.016	100.0	7.77
800	8	«	(0)	0.012	0.012	100.0	7.43
400 ^{**}	6	«	0.0013	0.024	0.021	86.8	7.95
400 ^{***}	5	«	0.0016	«	0.020	83.6	7.98
400 ^{****}	7	«	0.0017	«	0.020	82.4	7.96

* , ** , *** и **** – соответственно 20 мг/л хитозана, пектина, альгиновой и глюкуроновой кислот.

Проведенные эксперименты показали наличие нелинейной зависимости (2.6) между отношениями i/Fe в осадке оксигидроксида железа и исходном растворе, при этом органические вещества не оказывают существенного влияния на эффективность соосаждения (рис. 2.27). В области низких исходных отношений i/Fe ($Ga/Fe < 0.05$, $Ln/Fe < (0.5-3) \cdot 10^{-5}$, $Th/Fe < 3 \cdot 10^{-5}$), соответствующей природным условиям [Гурвич, 1998 и др.], отношения i/Fe в осадке оксигидроксида железа и исходном растворе связаны линейной зависимостью (2.7) с коэффициентом пропорциональности $k_i = 1.0$. Это позволяет принять отношения i/Fe в оксигидроксидах железа равными таковым в подводных гидротермальных плюмах.

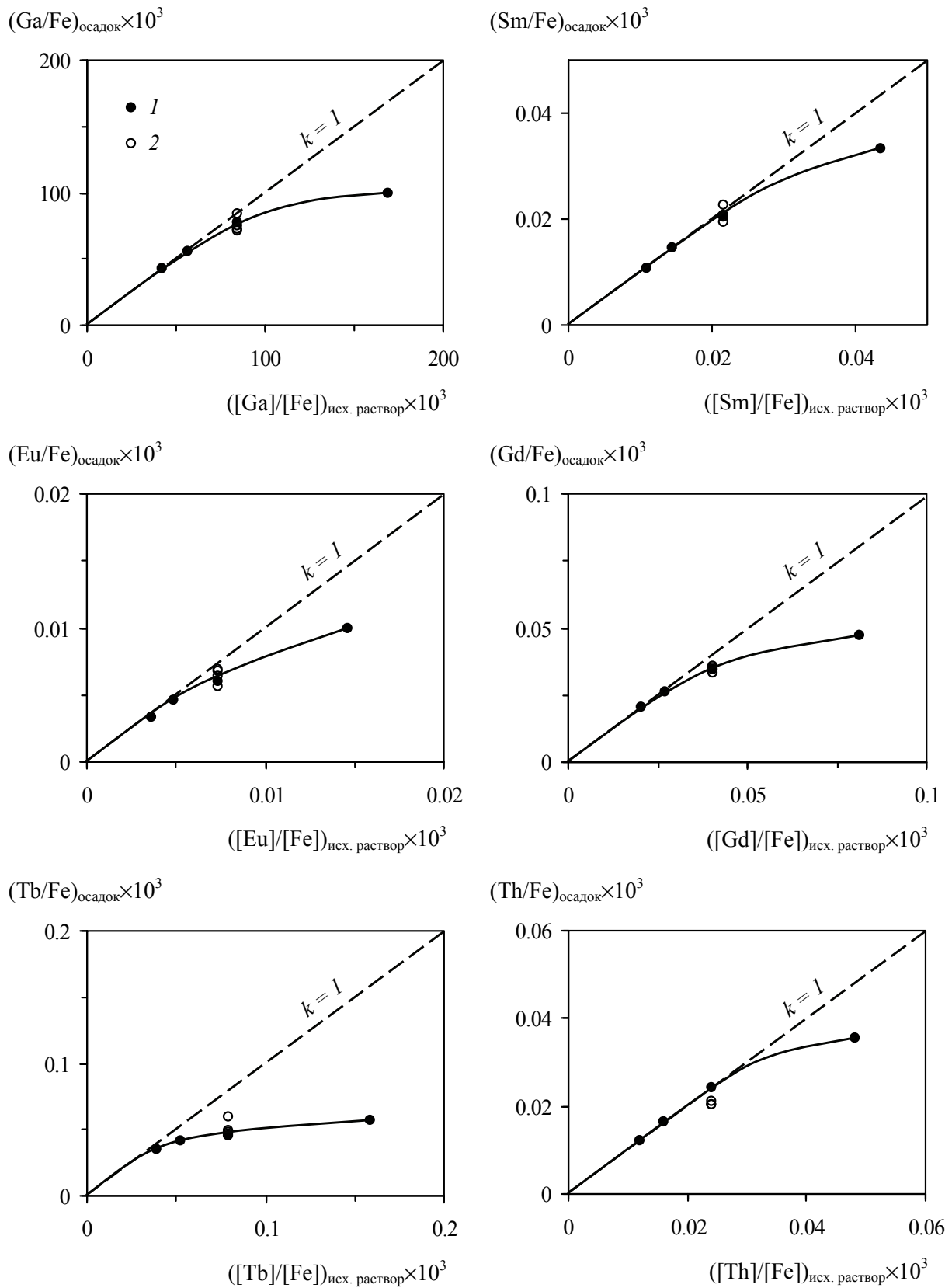


Рис. 2.27. Зависимости атомных отношений i/Fe в осадке оксигидроксида железа от аналогичных отношений в исходном растворе

1 – морская вода без добавления органических веществ; 2 – то же с 20 мг/л растворенных органических веществ

2.4.3.3. Уран

Подводные гидротермальные источники лишены урана [Лисицын и др., 1990; Гурвич, 1998], тогда как в морской воде его концентрация составляет ~ 3 мкг/л, или 0.013 мкМ [Nozaki, 1992]. Несмотря на это, в металлоносных осадках, генетически связанных с процессами подводного вулканизма, обнаружено повышенное содержание урана [Батурин, 1975, 1993]. Н.М. Страхов [1976] предположил, что накопление урана в металлоносных осадках происходит в результате соосаждения с оксигидроксидами железа и марганца из наддонной воды. В аналитической химии соосаждение урана с оксигидроксидами железа (III) хорошо изучено, однако в силу различных условий протекания процесса в экспериментах и при смешении подводных гидротерм с морской водой использование этих данных затруднено. Проведенные нами эксперименты [Савенко, 1995б] позволили внести некоторую ясность в понимание механизма химической трансформации урана в подводных гидротермальных плюмах и его накопления в металлоносных осадках.

По данным экспериментов (табл. 2.15), с увеличением исходной концентрации растворенного железа возрастает интенсивность извлечения урана, причем наибольшая полнота удаления отмечается при самой низкой исходной концентрации урана (рис. 2.28). Степень удаления урана увеличивается также при снижении pH, что видно на рис. 2.28 и 2.29. Так, в опытах с исходными концентрациями урана и железа соответственно 1.8 и 20 мкМ при $\text{pH} = 8.5$ выведение урана незначительно и составляет $\sim 5\%$, достигая 40% при $\text{pH} = 8.0$, 90% при $\text{pH} = 7.0$ и 100% при $\text{pH} < 5.0$. Это согласуется с опытами И.Е. Старика [1969] по адсорбции урана на гидроксиде железа из разбавленных (1 мкМ) растворов: при $\text{pH} > 7.0$ адсорбция была слабой, но при более высокой кислотности она резко увеличивалась, достигая максимума при $\text{pH} = 5.5$. Одной из причин увеличения адсорбции при снижении pH, по мнению И.Е. Старика, может быть разрушение карбонатных комплексов урана.

Зависимость между величинами отношений U/Fe в осадке оксигидроксида железа и исходном растворе описывается гиперболической функцией (2.6) (рис. 2.30). Поскольку атомные отношения U/Fe в гидротермальных плюмах при разбавлении гидротермальных растворов, содержащих в среднем 3.5 мМ железа (II) [Гурвич, 1998], от $1 : 50$ до $1 : 200$ [Савенко, 1997], находятся в интервале $(1.8-7.4) \cdot 10^{-4}$, для оценки эффективности соосаждения урана с оксигидроксидами железа необходимо проэкстраполировать экспериментальные данные в область низких отношений U/Fe .

Как показано на рис. 2.31, при отношениях U/Fe в исходном растворе <0.01 зависимость имеет линейный вид (2.7), причем коэффициент пропорциональности является функцией кислотности раствора $k_{U(VI)} = f(\text{pH})$.

Таблица 2.15. Соосаждение урана (VI) с оксигидроксидами железа из морской воды

Концентрации в растворе, мкМ			Отношение U/Fe		% удаления урана из раствора	pH
Fe	U		в исходном растворе	в твердой фазе		
исходная	исходная	равновесная			4	5
10	0.98	0.91	0.098	0.0070	7.1	7.90
20	«	0.86	0.049	0.0060	12.2	7.93
30	«	0.83	0.033	0.0050	15.3	7.87
50	«	0.77	0.020	0.0042	21.4	7.85
10	0.96	0.82	0.096	0.0140	14.6	7.72
20	«	0.77	0.048	0.0095	19.8	7.73
30	«	0.74	0.032	0.0073	22.9	7.75
50	«	0.72	0.019	0.0048	25.0	7.72
10	2.17	2.01	0.217	0.0160	7.4	8.02
20	«	1.96	0.109	0.0105	9.7	8.01
30	«	1.93	0.072	0.0080	11.1	7.97
40	«	1.91	0.054	0.0065	12.0	7.95
50	«	1.88	0.043	0.0058	13.4	7.92
10	2.17	1.96	0.217	0.0210	9.7	7.89
20	«	1.91	0.109	0.0130	12.0	7.85
30	«	1.85	0.072	0.0107	14.7	7.82
40	«	1.80	0.054	0.0093	17.1	7.80
50	«	1.77	0.043	0.0080	18.4	7.78
10	2.07	1.81	0.207	0.026	12.6	7.59
50	«	1.47	0.041	0.012	29.0	7.52
100	«	1.28	0.021	0.0079	38.2	7.43
200	«	1.08	0.010	0.0050	47.8	7.28
10	2.12	1.67	0.212	0.045	21.2	7.11
50	«	0.93	0.042	0.024	56.1	7.02

1	2	3	4	5	6	7
100	«	0.58	0.021	0.015	72.6	6.87
200	«	0.38	0.011	0.0087	82.1	5.96
10	2.98	2.90	0.298	0.0080	2.7	7.97
20	«	2.85	0.149	0.0065	4.4	7.93
30	«	2.77	0.099	0.0070	7.0	7.92
50	«	2.69	0.060	0.0058	9.7	7.88
10	2.85	2.72	0.285	0.0130	4.6	7.76
20	«	2.61	0.143	0.0120	8.4	7.74
30	«	2.53	0.095	0.0107	11.2	7.71
50	«	2.40	0.057	0.0090	15.8	7.69
10	10.16	10.05	1.02	0.011	1.1	7.95
20	«	9.84	0.51	0.016	3.1	7.90
30	«	9.77	0.34	0.013	3.8	7.86
50	«	9.63	0.20	0.011	5.2	7.81
10	10.02	9.61	1.00	0.041	4.1	7.76
20	«	9.24	0.50	0.039	7.8	7.74
30	«	8.95	0.33	0.036	10.7	7.69
50	«	8.72	0.20	0.026	13.0	7.66
20	0.80	0.67	0.040	0.0065	16.3	8.31
«	«	0.39	«	0.020	51.3	7.62
«	1.60	1.45	0.080	0.0075	9.4	8.24
«	«	1.07	«	0.026	33.1	7.46
«	1.81	1.74	0.091	0.0035	3.9	8.53
«	«	1.67	«	0.0070	7.7	8.46
«	«	1.54	«	0.014	14.9	8.15
«	«	0.65	«	0.058	64.1	7.72
«	«	<0.01	«	0.091	100.0	4.63
«	2.40	2.19	0.120	0.011	8.8	8.18
«	«	1.75	«	0.033	27.1	7.41
«	3.20	2.89	0.160	0.016	9.7	8.15
«	«	2.37	«	0.042	25.9	7.51
«	4.00	3.60	0.200	0.020	10.0	8.17
«	«	3.04	«	0.048	24.0	7.46

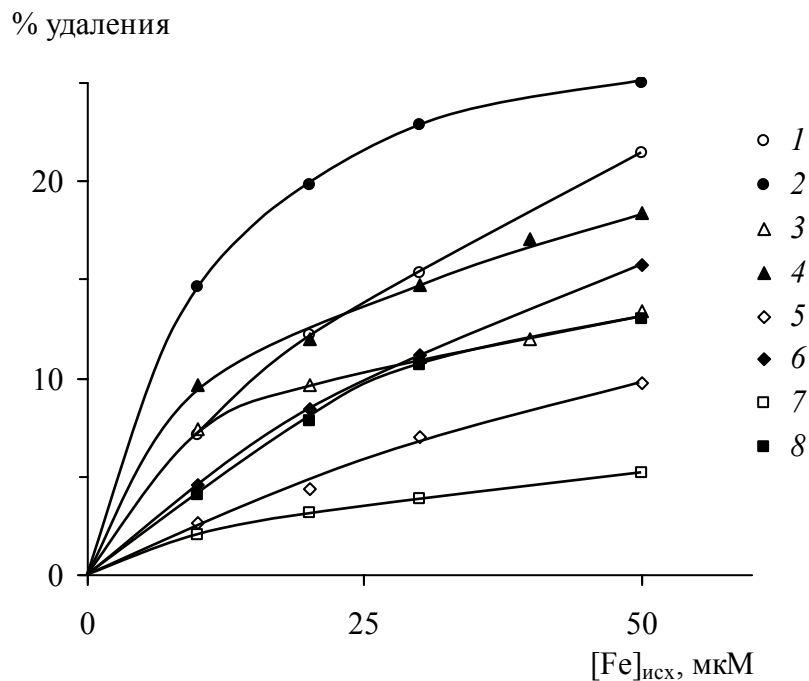


Рис. 2.28. Зависимость процента удаления урана из раствора от исходной концентрации железа

1 – $[U] = 1$ мкМ, $pH = 7.89 \pm 0.04$; 2 – то же, $pH = 7.73 \pm 0.02$; 3 – $[U] = 2$ мкМ, $pH = 7.97 \pm 0.05$;
 4 – то же, $pH = 7.83 \pm 0.05$; 5 – $[U] = 3$ мкМ, $pH = 7.93 \pm 0.05$; 6 – то же, $pH = 7.73 \pm 0.04$;
 7 – $[U] = 10$ мкМ, $pH = 7.88 \pm 0.07$; 8 – то же, $pH = 7.71 \pm 0.05$

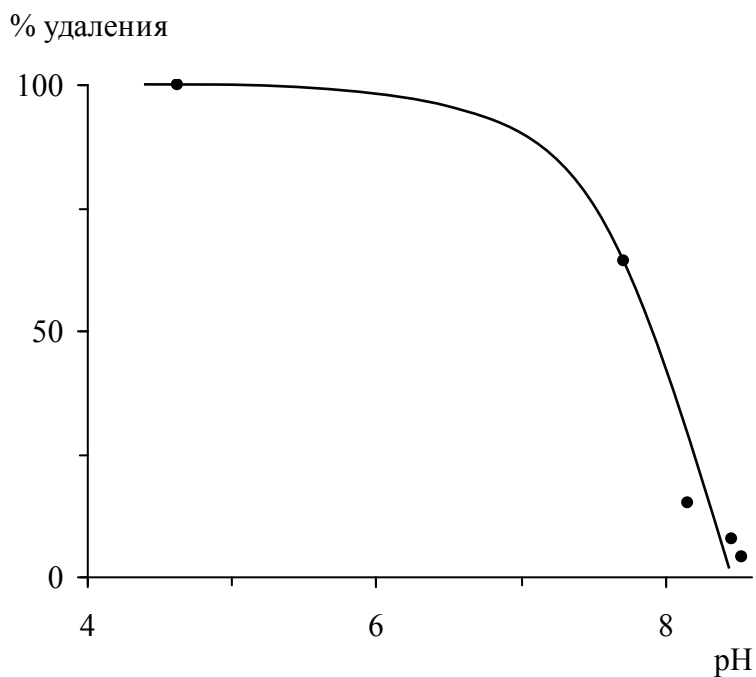


Рис. 2.29. Зависимость процента удаления урана из раствора от величины pH при исходном содержании урана и железа соответственно 1.8 и 20 мкМ

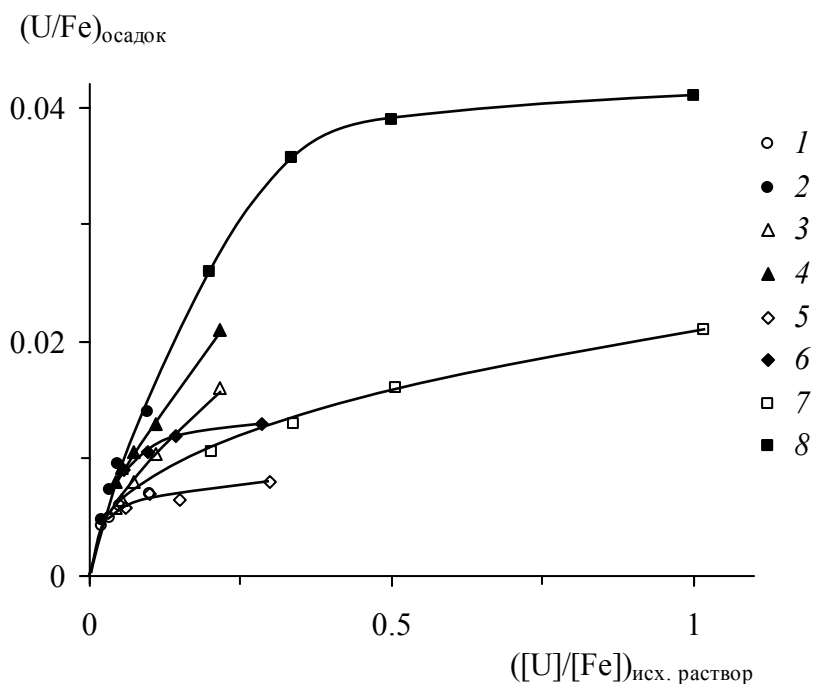


Рис. 2.30. Зависимость атомного отношения U/Fe в осадке оксигидроксидов железа от отношения U/Fe в исходном растворе

1 – [U] = 1 мкМ, pH = 7.89±0.04; 2 – то же, pH = 7.73±0.02; 3 – [U] = 2 мкМ, pH = 7.97±0.05;
 4 – то же, pH = 7.83±0.05; 5 – [U] = 3 мкМ, pH = 7.93±0.05; 6 – то же, pH = 7.73±0.04;
 7 – [U] = 10 мкМ, pH = 7.88±0.07; 8 – то же, pH = 7.71±0.05

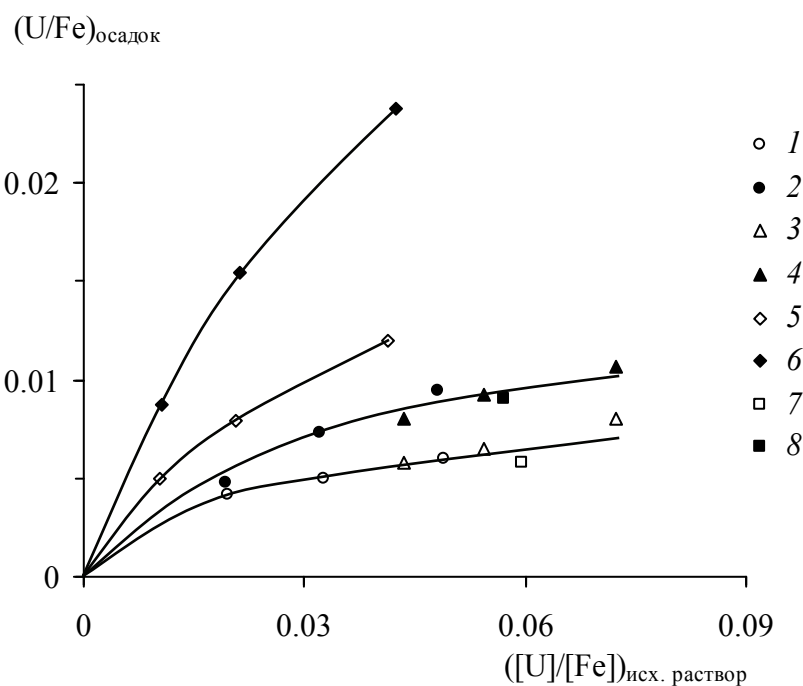


Рис. 2.31. Зависимость атомного отношения U/Fe в осадке оксигидроксидов железа от отношения U/Fe в исходном растворе в области, близкой к линейному участку

1 – [U] = 1 мкМ, pH = 7.89±0.04; 2 – то же, pH = 7.73±0.02; 3 – [U] = 2 мкМ, pH = 7.97±0.05;
 4 – то же, pH = 7.83±0.05; 5 – [U] = то же, pH = 7.46±0.15; 6 – то же, pH = 6.74±0.50;
 7 – [U] = 3 мкМ, pH = 7.93±0.05; 8 – то же, pH = 7.73±0.04

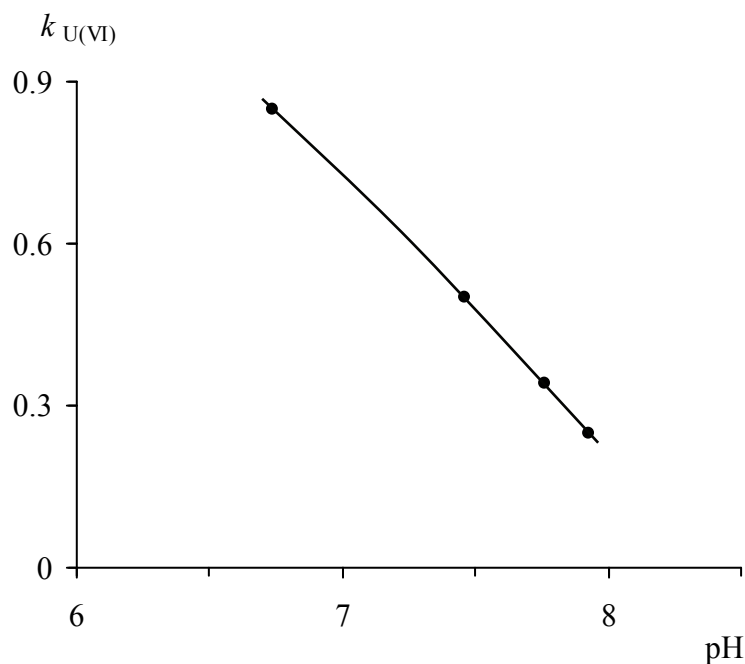


Рис. 2.32. Зависимость коэффициента пропорциональности $k_{U(VI)}$ от величины pH

Таблица 2.16. Атомные отношения U/Fe в осадке оксигидроксида железа при разной степени разбавления гидротермального раствора* морской водой

Разбавление гидротермального раствора	pH смеси**	Коэффициент $k_{U(VI)}$	Отношение U/Fe $\times 10^3$	
			в исходной смеси	в твердой фазе
1 : 50	7.35	0.56	0.18	0.10
1 : 100	7.48	0.49	0.37	0.18
1 : 200	7.51	0.47	0.74	0.35
1 : 500	7.58	0.43	1.85	0.80

* При pH = 3.3 и исходных концентрациях железа и урана соответственно 3.5 мМ и 0.013 мкМ.

** Величину pH смеси (гидротермального плюма) вычисляли по карбонатной щелочности и константам диссоциации угольной кислоты в морской воде.

По приведенной на рис. 2.32 зависимости были получены значения $k_{U(VI)}$ при заданном pH смеси и рассчитаны отношения U/Fe в твердой фазе оксигидроксида железа, осаждающихся в процессе смешения гидротермального раствора с морской водой (табл. 2.16). Зная массу поступающего в океан гидротермального железа ($m_{Fe} = 570$ тыс. т/год, согласно А.П. Лисицыну [1983]), по этим отношениям было определено количество растворенного урана, удаляемого из океана в процессе соосаждения:

$$m_U = m_{Fe} (U/Fe)_{\text{осадок}} \quad (2.20)$$

Расчеты показали, что при pH = 7.3–7.4 (разбавление 1 : 50) удаление урана составляет 0.25 тыс. т/год, тогда как при pH = 7.5–7.6 (разбавление $\geq 1 : 200$) оно возрастает до

0.85–1.94 тыс. т/год. В этот диапазон величин попадает также оценка [Barnes, Cochran, 1990] – 1.4 тыс. т/год. Это позволяет утверждать, что соосаждение с оксигидроксидами железа в районах проявления подводной гидротермальной деятельности представляет значимую статью геохимического баланса урана в океане, достигающую 12% его поступления с речными водами, равного 15.5 тыс. т/год при объеме мирового водного стока 41700 км³/год [Мировой..., 1974] и средней концентрации урана в нем 1.56 нМ [Gaillardet et al., 2014].

2.4.4. Соосаждение элементов-оксианионов

Большая группа химических элементов присутствует в морской воде в форме оксианионов: H_4SiO_4^0 , HPO_4^{2-} , VO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} и др. В подводных гидротермах ванадий, хром и мышьяк находятся в восстановленном состоянии, но в плюмах при разбавлении гидротермальных растворов 1 : 50 – 1 : 200 и больше основная масса этих элементов поступает из морской воды, и оксианионные формы преобладают.

2.4.4.1. Кремний

Считается, что осаждение кремнезема в современном океане осуществляется исключительно биохимическим путем в результате седиментации скелетов и панцирей кремнийсодержащих организмов: диатомовых, радиолярий, силикофлагеллат и др. Однако в некоторых случаях, по-видимому, возможно и абиогенное накопление кремния в донных отложениях, связанное со способностью растворенного кремнезема соосаждаться с оксигидроксидами железа. Необходимые для этого условия создаются в спрединговых зонах океана, где происходит разгрузка подводных гидротермальных источников с аномально высокими концентрациями кремния и железа, достигающими нескольких сотен мг/л [Гурвич, 1998; Гричук, 2000].

Результаты экспериментов [Савенко, Волков, 2003] по изучению соосаждения кремния с оксигидроксидами железа из морской воды приведены в табл. 2.17. Форма зависимости отношения Si/Fe в осадке оксигидроксида железа от величины pH показывает, что в интервале pH от 7.0 до 7.5 соосаждение кремния характеризуется максимальной эффективностью, которая резко уменьшается при снижении кислотности среды и более плавно при ее увеличении (рис. 2.33). Интервал pH максимального соосаждения соответствует кислотности придонных слоев морской воды и смесей морской воды с подводными гидротермальными растворами при разбавлении последних свыше 1 : 50, когда, согласно оценкам [Савенко, 1997], идет окисление основной массы двухвалентного железа.

Таблица 2.17. Соосаждение кремния с оксигидроксидами железа из морской воды

Концентрации в растворе, мкМ			Отношение Si/Fe		% удаления кремния из раствора	pH
Fe	Si		в исходном растворе	в твердой фазе		
исходная	исходная	равновесная				
250	3.94	3.18	0.016	0.0030	19.3	7.98
«	«	2.92	«	0.0041	25.9	7.72
«	«	2.80	«	0.0046	28.9	7.55
«	«	2.73	«	0.0048	30.7	7.39
«	«	2.67	«	0.0051	32.2	7.25
«	«	2.86	«	0.0043	27.4	6.13
«	«	3.18	«	0.0030	19.3	4.62
«	«	3.37	«	0.0023	14.5	3.42
250	15.9	13.0	0.064	0.0116	18.2	7.95
500	«	11.1	0.032	0.0096	30.2	7.83
750	«	10.7	0.021	0.0069	32.7	7.62
1000	«	10.3	0.016	0.0056	35.2	7.04
20	27.8	18.6	1.390	0.460	33.1	7.83
40	«	18.2	0.695	0.240	34.5	7.79
60	«	17.8	0.463	0.167	36.0	7.81
80	«	17.7	0.348	0.126	36.3	7.83
100	«	17.4	0.278	0.104	37.4	7.79
120	«	17.2	0.232	0.088	38.1	7.83
140	«	17.3	0.199	0.075	37.8	7.84
160	«	17.0	0.174	0.068	38.8	7.83
180	«	17.0	0.154	0.060	38.8	7.81
200	«	16.8	0.139	0.055	39.6	7.79

Зависимость между отношениями Si/Fe в осадке оксигидроксида железа и исходном растворе представлена на рис. 2.34. В области низких исходных отношений Si/Fe наблюдается линейное увеличение отношения Si/Fe в осадке с ростом такового отношения в исходном растворе, тогда как в области более высоких исходных отношений Si/Fe происходит снижение коэффициента эффективности соосаждения k_{Si} , и зависимость приобретает нелинейный вид (2.6).

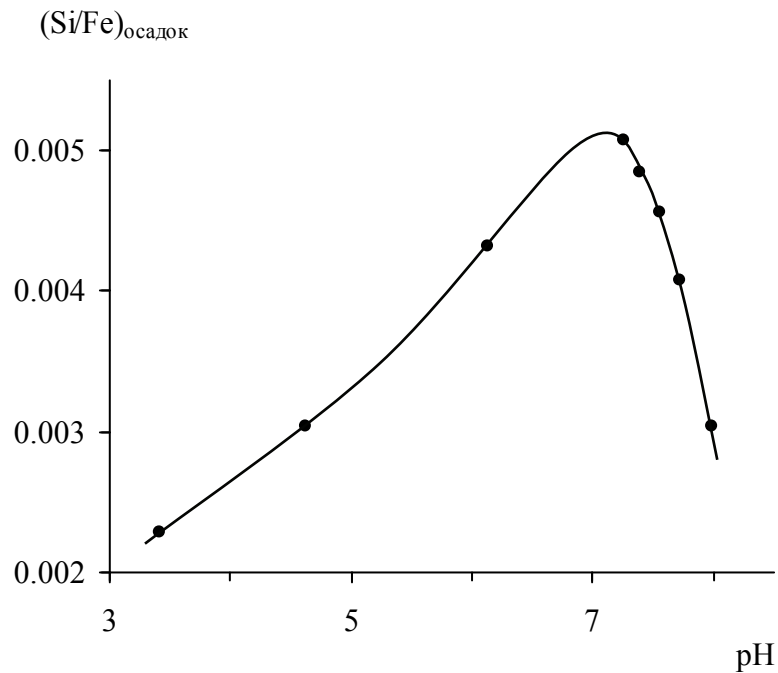


Рис. 2.33. Зависимость атомного отношения Si/Fe в осадке оксигидроксида железа от величины pH при исходном содержании кремния и железа соответственно 4 и 250 мкМ

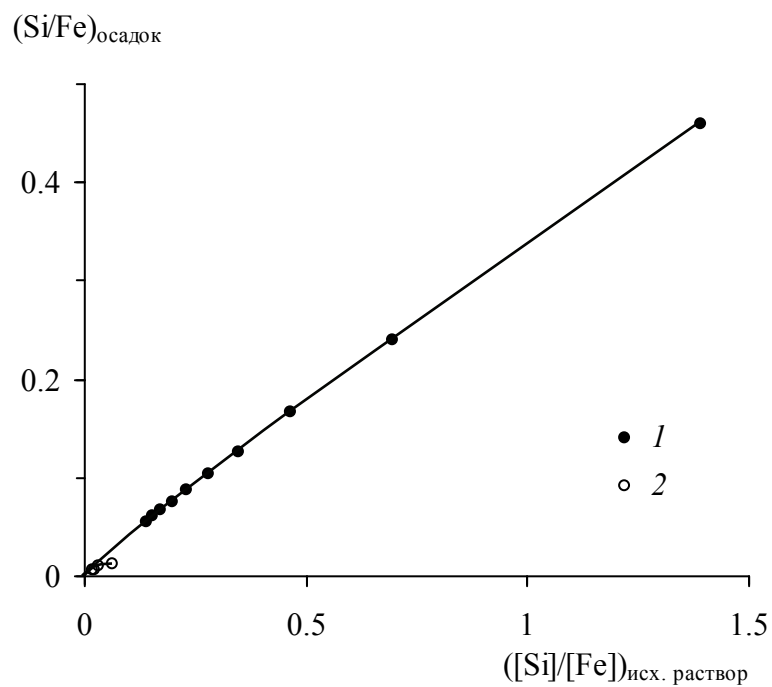


Рис. 2.34. Зависимость атомного отношения Si/Fe в осадке оксигидроксида железа от отношения Si/Fe в исходном растворе

1 – [Si] = 28 мкМ, [Fe] = 20–200 мкМ; 2 – [Si] = 16 мкМ, [Fe] = 250–1000 мкМ

При разбавлении гидротермальных растворов морской водой 1 : 50 – 1 : 200, соответствующем окислению большей части железа (II) [Савенко, 1997], концентрации

растворенных кремния и железа составляют в среднем 187–450 и 17.5–70 мкМ, а величина атомного отношения Si/Fe изменяется в интервале от 6.4 до 10.7 [Гурвич, 1998]. Наиболее близкими к природной обстановке были эксперименты с использованием морской воды, содержащей 28 мкМ кремния и 20–200 мкМ двухвалентного железа, результаты которых хорошо описываются уравнением

$$(\text{Si/Fe})_{\text{осадок}} = \frac{0.405([\text{Si}]/[\text{Fe}]_{\text{исх. раствор}})}{1 + 0.265([\text{Si}]/[\text{Fe}]_{\text{исх. раствор}})}, \quad (2.21)$$

позволяющим определять величины атомных отношений Si/Fe в осадке оксигидроксидов железа по известным значениям исходных отношений Si/Fe в подводных гидротермальных плюмах. Для лениризированной формы этой зависимости

$$\frac{1}{(\text{Si/Fe})_{\text{осадок}}} = 0.655 + 2.47 \frac{1}{([\text{Si}]/[\text{Fe}]_{\text{исх. раствор}})} \quad (2.22)$$

коэффициент корреляции r^2 составляет 0.999.

Расчет по уравнению (2.22) показал, что при атомном отношении Si/Fe в гидротермальных плюмах, равном 6.4–10.7, величина аналогичного отношения в осадке оксигидроксидов железа составляет 0.96–1.13. Отсюда получим искомое значение коэффициента эффективности соосаждения кремния с оксигидроксидами железа в спрединговых зонах океана $k_{\text{Si}} = 0.11–0.15$.

Интересно сравнить экспериментальную оценку отношения Si/Fe в осадке оксигидроксидов железа с результатами исследований химического состава подводных гидротермальных плюмов. По данным [Trocine, Trefry, 1988; Feely et al., 1994, 1996], средние величины атомных отношений Si/Fe во взвеси плюмов, обнаруженных в районах Срединно-Атлантического хребта, Восточно-Тихоокеанского поднятия и хребта Хуан-де-Фука, составляют соответственно 0.78, 0.44 и 0.69, тогда как вычисленные по уравнению (2.22) значения отношений Si/Fe в осадке оксигидроксидов железа для гидротермальных плюмов среднего состава находятся в диапазоне от 0.96 до 1.13.

Близость отношений Si/Fe в осадке оксигидроксидов железа и взвеси плюмов указывает на преимущественно абиогенное осаждение кремнезема в районах проявления современного подводного вулканизма. Очевидно, что этот процесс должен иметь отражение в составе гидротермальной компоненты металлоносных осадков океана, содержащих >10% железа в пересчете на бескарбонатное вещество.

Таблица 2.18. Концентрации гидротермального железа, нелитогенного кремния и величины отношений Si_{NL}/Fe_H в металлоносных осадках*, рассчитанные по данным Е.Г. Гурвича [1998] и Г.А. Черкашева [1992]

Район	Концентрации, %										Отношение Si_{NL}/Fe_H	
	Al		Fe			Si			весовое	атомное		
	T	L	T	L	H	T	L	NL				
Хребет Хуан-де-Фука	5.2	8.4	11.1	5.8	7.5	19.8	27.8	2.6	0.35	0.70		
Восточно-Тихоокеанское поднятие, 9–14° с.ш.	4.8	8.4	12.8	5.1	9.9	16.8	27.8	0.9	0.09	0.18		
То же, 10° ю.ш.	1.1	7.8	6.2	5.8	5.4	7.1	23.4	3.8	0.70	1.40		
То же, 14° ю.ш.	0.3	7.8	12.8	5.8	12.6	4.4	23.4	3.5	0.28	0.56		
То же, 20° ю.ш.	0.4	7.8	19.5	5.8	19.2	3.9	23.4	2.9	0.15	0.30		
То же, 42° ю.ш.	1.1	7.8	17.0	5.8	16.2	4.1	23.4	0.8	0.05	0.10		
Южная часть Восточно-Тихоокеанского поднятия и депрессия Бауэр	3.3	7.8	16.9	5.8	14.4	11.8	23.4	1.9	0.13	0.26		
Юго-восточная часть Тихого океана	4.4	7.8	16.9	5.8	13.6	16.2	23.4	3.0	0.22	0.44		

* Символом L обозначены концентрации компонентов в красных глубоководных глинах, используемых в качестве индикатора литогенной составляющей металлоносных осадков. Обозначения T, H и NL соответствуют концентрациям компонентов в суммарном веществе, гидротермальной и нелитогенной составляющих металлоносных осадков. Все данные по составу металлоносных осадков и красных глубоководных глин приведены в пересчете на бескарбонатное вещество.

Используя уравнения (2.12) и (2.13), по данным Е.Г. Гурвича [1998] и Г.А. Черкашева [1992] для металлоносных осадков юго-восточной части Тихого океана, хребта Хуан-де-Фука и Восточно-Тихоокеанского поднятия были вычислены средние концентрации гидротермального железа и нелитогенного кремния $Si_{NL} = Si_H + Si_B$, объединяющего гидрогенно-гидротермальную и биогенную составляющие ввиду отсутствия аналитических определений содержания биогенного кремнезема. Как видно в табл. 2.18, величина атомного отношения Si_{NL}/Fe_H в металлоносных осадках Тихого океана находится в пределах от 0.1 до 1.4, что хорошо согласуется с экспериментальной оценкой отношения Si/Fe в осадке оксигидроксидов железа (1.0–1.1) и данными о составе взвеси подводных гидротермальных плюмов (0.4–0.8).

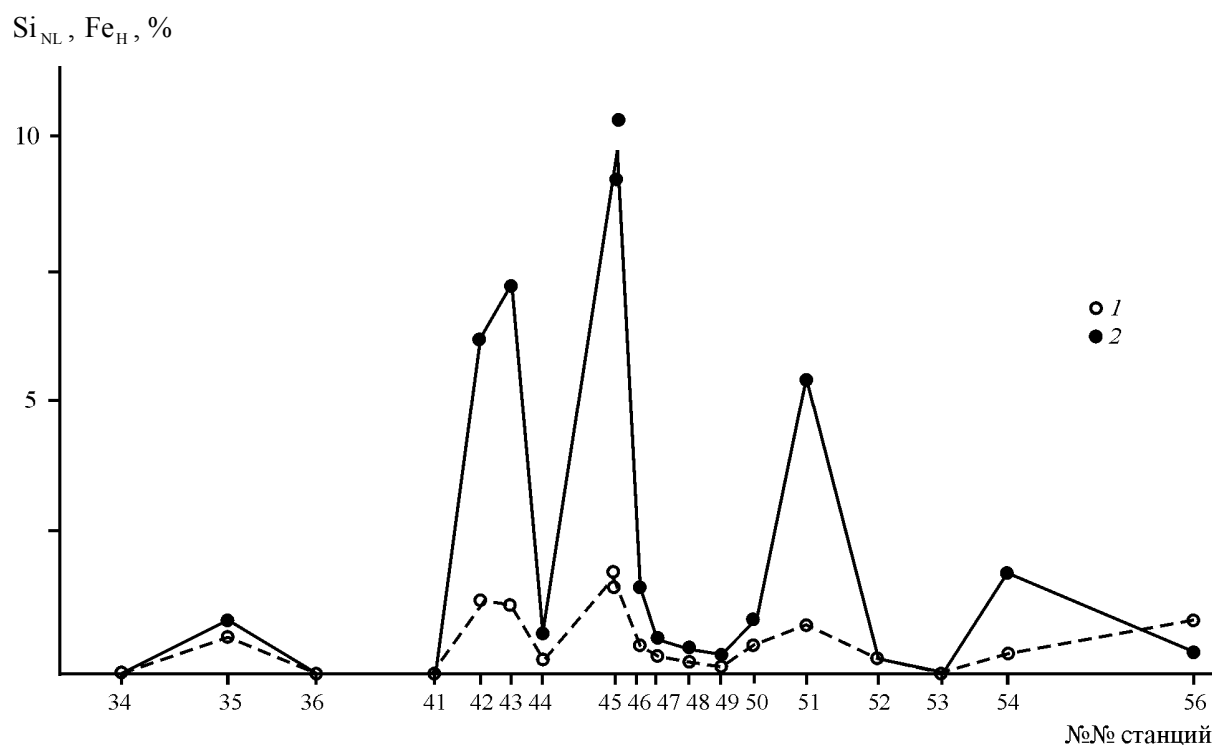


Рис. 2.35. Среднее содержание нелитогенного кремния (1) и гидротермального железа (2) в колонках донных осадков, отобранных по профилю через Восточно-Тихоокеанское поднятие

Наглядно проиллюстрировать зависимость между концентрациями кремния и железа в гидротермальной составляющей металлоносных осадков позволяют результаты натурных наблюдений А.В. Дубинина и И.И. Волкова [1992] в районе Восточно-Тихоокеанского поднятия, на основе которых по уравнениям (2.12) и (2.13) были вычислены средние концентрации гидротермального железа и нелитогенного кремния для серии колонок донных осадков. На рис. 2.35 показано, что для металлоносных

осадков, расположенных в центральной части профиля через Восточно-Тихоокеанское поднятие, характерно синхронное измерение концентраций гидротермального железа и нелитогенного кремния, тогда как в краевых частях профиля, выходящих за пределы области распространения металлоносных осадков, эта закономерность нарушается. Еще более отчетливо эта связь проявляется при анализе зависимости между концентрациями нелитогенного кремния и гидротермального железа для всех проб металлоносных осадков Восточно-Тихоокеанского поднятия в отдельности (рис. 2.36), которая с коэффициентом корреляции $r = 0.937$ описывается уравнением

$$Si_{NL} = 0.13 + 0.16Fe_H. \quad (2.23)$$

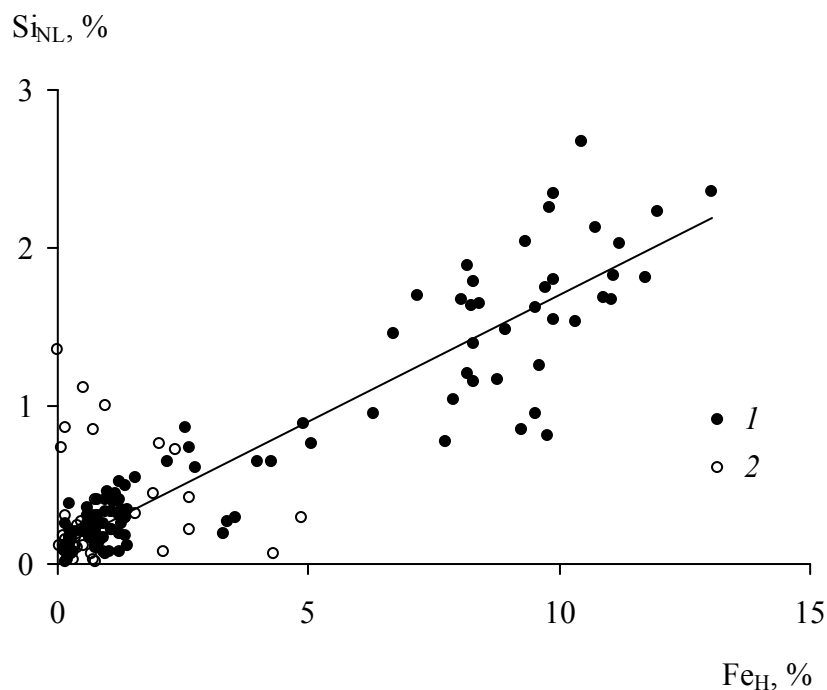


Рис. 2.36. Зависимость между концентрациями нелитогенного кремния и гидротермального железа в донных осадках профиля через Восточно-Тихоокеанское поднятие
1 – пробы, отобранные в районе распространения металлоносных осадков; 2 – пробы, отобранные вне района распространения металлоносных осадков

Таким образом, проведенные эксперименты в совокупности с данными о составе взвешенного вещества гидротермальных плюмов и металлоносных осадков свидетельствуют о том, что в районах проявления современного подводного вулканизма происходит интенсивное абиогенное накопление кремния в результате соосаждения с оксигидроксидами железа, которое играет заметную роль в океанской геохимии этого элемента.

2.4.4.2. Фосфор

Результаты экспериментов по соосаждению фосфатов с оксигидроксидами железа [Савенко, 1995а, 1998б, 1999а] с использованием модельных гидротермальных растворов (табл. 2.19) и морской воды (табл. 2.20) различаются несущественно. Как показано на рис. 2.37 и 2.38, в обоих случаях зависимость между отношениями P/Fe в осадке оксигидроксида железа и исходном растворе имеет вид гиперболы (2.6), которая в области низких исходных отношений P/Fe хорошо описывается линейной функцией (2.7). Интересно, что с увеличением степени разбавления модельных гидротермальных растворов, составы которых приведены в табл. 2.1, отношение P/Fe в осадке оксигидроксида железа закономерно возрастает от ~0.05 при разбавлении 1 : 25 до 0.19–0.24 при разбавлении 1 : 200 (рис. 2.39). При этом исходная величина pH гидротермальных растворов имеет второстепенное значение.

Таблица 2.19. Соосаждение фосфатов с оксигидроксидами железа из смесей модельных гидротермальных растворов с морской водой

Концентрации в растворе, мкМ			Отношение P/Fe		% удаления фосфатов из раствора
Fe	P		в исходной смеси	в твердой фазе	
исходная	исходная	равновесная			
1	2	3	4	5	6
Гидротермальный раствор I, pH = 3.41					
1	3.01	2.79	3.01	0.22	7.3
2	«	2.58	1.50	0.22	14.3
3	«	2.38	1.00	0.21	20.9
5	«	1.98	0.60	0.21	34.2
10	«	1.17	0.30	0.18	61.1
20	«	1.01	0.15	0.10	66.4
30	«	0.99	0.10	0.067	67.1
40	«	0.95	0.075	0.052	68.4
50	«	0.92	0.060	0.042	69.4
То же, pH = 2.57					
5	3.09	1.90	0.62	0.24	38.5
10	«	1.10	0.31	0.20	64.4
20	«	0.92	0.15	0.11	70.2
40	«	0.88	0.077	0.055	71.5

1	2	3	4	5	6
То же, pH = 6.48					
5	3.08	2.14	0.62	0.19	30.5
10	«	1.42	0.31	0.17	53.9
20	«	1.08	0.15	0.10	64.9
40	«	1.05	0.077	0.051	65.9
Гидротермальный раствор II, pH = 3.30					
1	3.01	2.78	3.01	0.23	7.6
2	«	2.55	1.50	0.23	15.3
3	«	2.33	1.00	0.23	22.6
5	«	1.91	0.60	0.22	36.5
10	«	1.21	0.30	0.18	59.8
20	«	1.05	0.15	0.098	65.1
30	«	0.98	0.10	0.068	67.4
40	«	0.96	0.075	0.051	68.1
50	«	0.91	0.060	0.042	69.8
Гидротермальный раствор III, pH = 3.43					
1	2.93	2.68	2.93	0.25	8.5
2	«	2.44	1.46	0.24	16.7
3	«	2.22	0.98	0.24	24.2
5	«	1.81	0.59	0.22	38.2
20	«	0.96	0.15	0.099	67.2
30	«	0.89	0.098	0.068	69.6
40	«	0.91	0.073	0.051	68.9
50	«	0.83	0.059	0.042	71.7
Гидротермальный раствор IV, pH = 3.65					
1	3.11	2.93	3.11	0.18	5.8
2	«	2.76	1.56	0.18	11.3
3	«	2.60	1.04	0.17	16.4
5	«	2.30	0.62	0.16	26.0
10	«	1.61	0.31	0.15	48.2
20	«	1.32	0.16	0.090	57.6
30	«	1.21	0.10	0.063	61.1
40	«	1.19	0.078	0.048	61.7
50	«	1.16	0.062	0.039	62.7

Таблица 2.20. Соосаждение фосфатов с оксигидроксидами железа из морской воды

Концентрации в растворе, мкМ			Отношение P/Fe		% удаления фосфатов из раствора	pH
Fe	P		в исходном растворе	в твердой фазе		
исходная	исходная	равновесная				
10	0.97	0.83	0.097	0.014	14.4	8.15
20	«	0.71	0.049	0.013	26.8	8.13
30	«	0.62	0.032	0.012	36.1	8.09
40	«	0.54	0.024	0.011	44.3	8.08
10	0.88	0.60	0.088	0.028	31.8	7.80
20	«	0.54	0.044	0.017	38.6	7.78
30	«	0.48	0.029	0.013	45.5	7.73
40	«	0.42	0.022	0.012	52.3	7.70
10	2.02	1.60	0.202	0.042	20.8	8.11
20	«	1.31	0.101	0.036	35.1	8.09
30	«	1.16	0.067	0.029	42.6	8.06
40	«	1.02	0.051	0.025	49.5	8.04
10	2.10	1.07	0.210	0.103	49.0	7.80
20	«	0.99	0.105	0.056	52.9	7.78
30	«	0.96	0.070	0.038	54.3	7.75
40	«	0.93	0.053	0.029	55.7	7.72
10	3.00	2.23	0.300	0.077	25.7	8.13
20	«	1.85	0.150	0.058	38.3	8.11
30	«	1.65	0.100	0.045	45.0	8.06
40	«	1.60	0.075	0.035	46.7	8.08
10	3.00	1.31	0.300	0.169	56.3	7.82
20	«	1.30	0.150	0.085	56.7	7.80
30	«	1.27	0.100	0.058	57.7	7.80
40	«	1.24	0.075	0.044	58.7	7.78

Коэффициент пропорциональности k_p для линейной зависимости (2.7) изменяется от 0.4 до 0.6, увеличиваясь с ростом исходной концентрации фосфатов в морской воде и при снижении pH (рис. 2.38). Однако линейность зависимости отношений P/Fe в осадке оксигидроксидами железа от аналогичного отношения в исходном растворе строго соблюдается только для концентраций фосфатов 2–3 мкМ при pH = 7.8

($k_p = 0.5-0.6$), что соответствует характеристикам глубинных вод океана. К близким величинам коэффициента эффективности соосаждения приводит анализ линейного участка зависимости (2.7) в опытах по соосаждению фосфатов из смесей гидротермальных растворов с морской водой (рис. 2.37): для разных модификаций модельных гидротермальных растворов k_p находится в интервале 0.6–0.7. Это позволяет принять среднее значение k_p для условий осаждения оксигидроксидов железа в подводных гидротермальных плюмах равным 0.6.

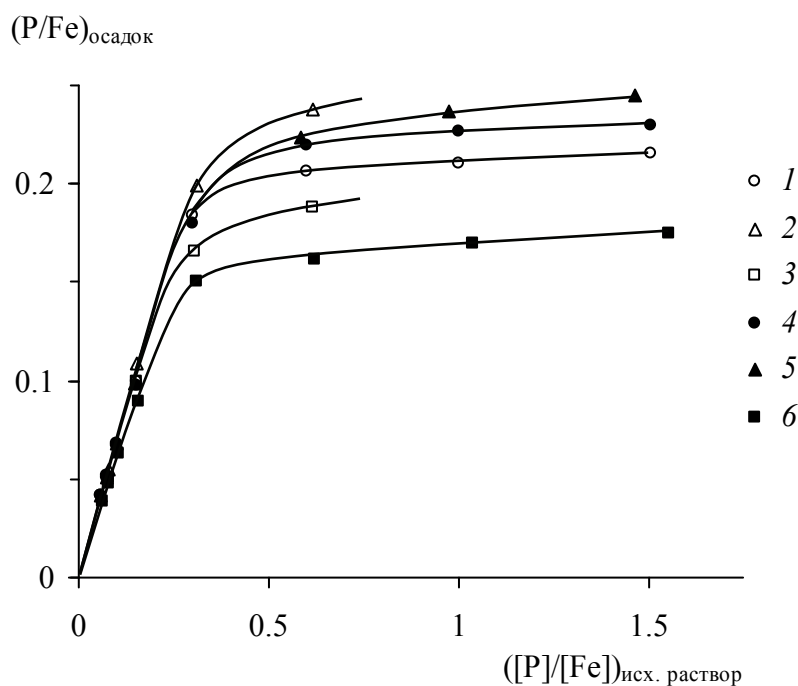


Рис. 2.37. Зависимость атомного отношения P/Fe в осадке оксигидроксидов железа от отношения P/Fe в исходном растворе

1 – гидротермальный раствор I, pH = 3.41; 2 – то же, pH = 2.57; 3 – то же, pH = 6.48;
 4 – гидротермальный раствор II, pH = 3.30; 5 – гидротермальный раствор III, pH = 3.43;
 6 – гидротермальный раствор IV, pH = 3.65

Примечательно, что с ростом отношения P/Fe в исходном растворе (при увеличении степени разбавления гидротермального раствора морской водой) происходит асимптотическое приближение отношения P/Fe в твердой фазе к величине 0.25. Р.А. Фили с соавторами [Feely et al., 1990] обнаружили закономерное увеличение содержания взвешенных форм фосфора и железа с уменьшением расстояния от места разгрузки подводных гидротерм. Атомное отношение P/Fe во взвеси составило ~0.25 при коэффициенте корреляции фосфора с железом, равном 0.99. В дальнейшем тесная корреляция между взвешенными формами фосфора и железа была установлена в

разных районах океана (хребет Хуан-де-Фука, южная часть Восточно-Тихоокеанского поднятия, Срединно-Атлантический хребет) [Feely et al., 1994; Wheat et al., 1996]. При этом атомные отношения P/Fe изменялись в пределах 0.12–0.23, что могло быть вызвано вариациями концентраций железа в гидротермальных источниках или различным содержанием взвешенного вещества не гидротермального генезиса.

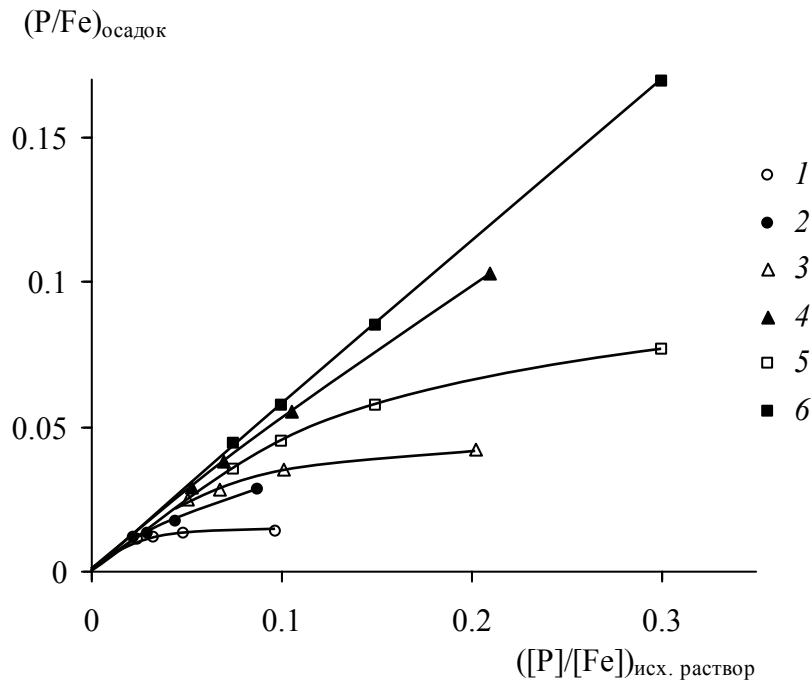


Рис. 2.38. Зависимость атомного отношения P/Fe в осадке оксигидроксида железа от отношения P/Fe в исходном растворе

1 – [P] = 1 мкМ, pH = 8.11±0.04; 2 – то же, pH = 7.75±0.05; 3 – [P] = 2 мкМ, pH = 8.08±0.04;
4 – то же, pH = 7.76±0.04; 5 – [P] = 3 мкМ, pH = 8.10±0.03; 6 – то же, pH = 7.80±0.02

При средней концентрации фосфора в морской воде 2.3 мкМ [Гордеев, 2012], типичном содержании фосфора и железа в гидротермальных растворах соответственно 0.68 мкМ и 3.5 мМ [Гурвич, 1998] и степени разбавления последних морской водой 1 : 50 – 1 : 200, когда осуществляется окисление основной массы гидротермального железа (II) [Савенко, 1997], исходное отношение P/Fe в гидротермальных плюмах изменяется от 0.032 до 0.13. Используя это отношение и экспериментально определенное среднее значение коэффициента эффективности соосаждения $k_p = 0.6$ для линейной зависимости (2.7), получим диапазон атомных отношений P/Fe в гидротермальных оксигидроксидах железа: 0.019–0.078. Это немного ниже, но по порядку величины совпадает с оценками отношений P/Fe по данным натуральных наблюдений о составе взвеси подводных гидротермальных плюмов (0.12–0.25). В области разбавлений

гидротермальных растворов больше 1 : 200 отношение P/Fe в осадке оксигидроксидов железа увеличивается до 0.16–0.24, приближаясь к асимптотическому пределу, равному 0.25.

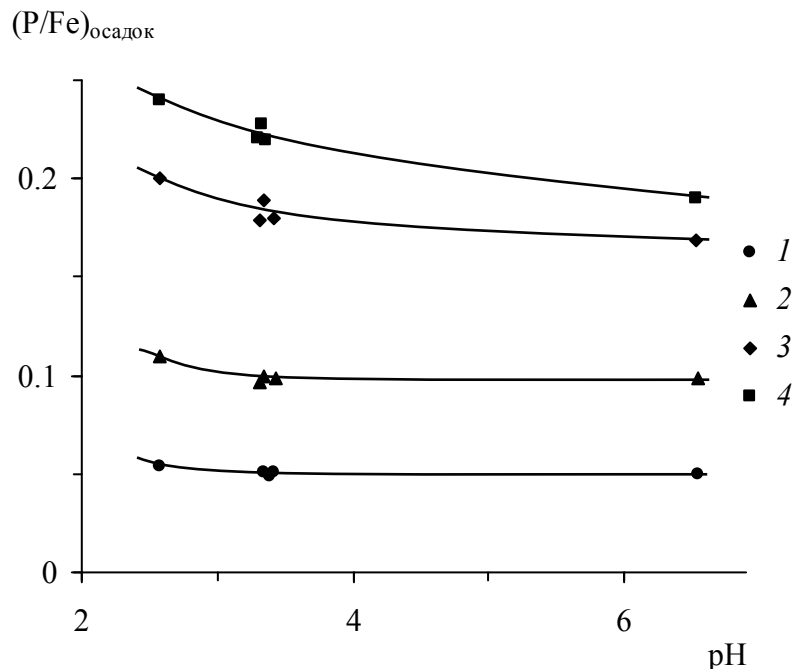


Рис. 2.39. Зависимость атомного отношения P/Fe в осадке оксигидроксидов железа от исходной величины pH гидротермальных растворов

Степень разбавления гидротермальных растворов: 1 – 1 : 25, 2 – 1 : 50, 3 – 1 : 100, 4 – 1 : 200

Атомные отношения P/Fe в гидротермальной составляющей металлоносных осадков океанов, вычисленные по уравнениям (2.12) и (2.13) с использованием осредненных данных Е.Г. Гурвича [1998] и Г.А. Черкашева [1992], составляют 0.017–0.028, попадая в интервал экспериментально определенных значений. Также по этой методике были рассчитаны концентрации гидротермального железа и нелитогенного фосфора ($P_{NL} = P_H + P_B$) в донных осадках, отобранных на трансокеанском профиле в Тихом океане [Дубинин, Волков, 1992]. На рис. 2.40 видно, что для металлоносных осадков, приуроченных к Восточно-Тихоокеанскому поднятию, характерна тесная корреляция между нелитогенным фосфором и гидротермальным железом:

$$P_{NL} = 0.039 + 0.063Fe_H, \quad r = 0.883 \quad (2.24)$$

при нарушении данной закономерности за пределами области распространения металлоносных осадков [Савенко, 2007б]. Весовое отношение $P_{NL}/Fe_H = 0.063$, полученное по этому уравнению, соответствует атомному отношению P/Fe в гидротермальной составляющей металлоносных осадков, равному 0.11, что согласуется

с аналогичными отношениями, оцененными экспериментальным путем и по данным о химическом составе взвеси плюмов. Это свидетельствует о главной роли подводного вулканизма в накоплении фосфора в металлоносных осадках океана, которое осуществляется в результате соосаждения с гидротермальными оксигидроксидами железа.

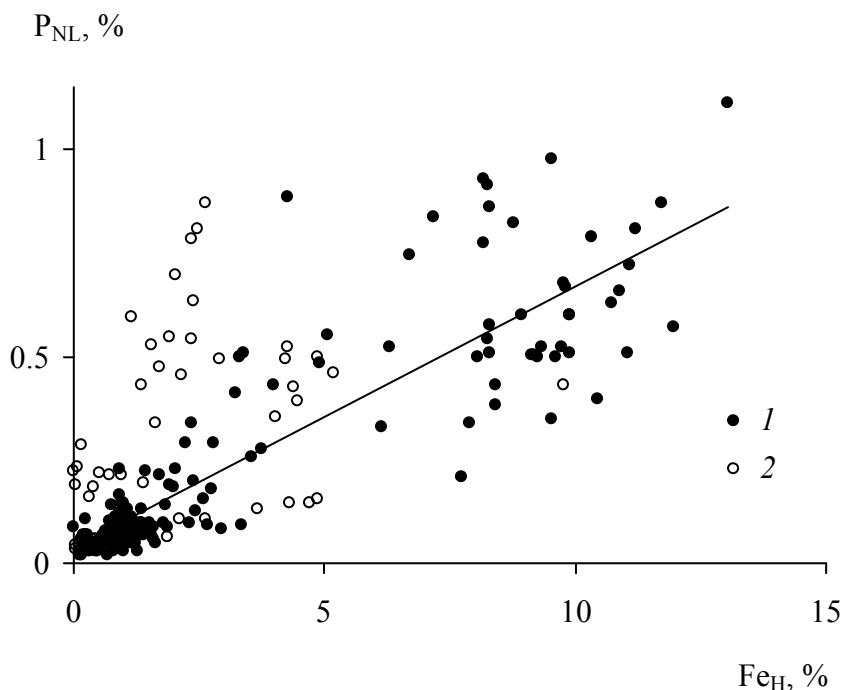


Рис. 2.40. Зависимость между концентрациями нелитогенного фосфора и гидротермального железа в донных осадках профиля через Восточно-Тихоокеанское поднятие
1 – пробы, отобранные в районе распространения металлоносных осадков; 2 – пробы, отобранные вне района распространения металлоносных осадков

2.4.4.3. Ванадий, хром и мышьяк

В отличие от кремния и фосфора, содержание ванадия, хрома и мышьяка в морской воде значительно ниже и составляет в среднем 0.030, 0.004 и 0.023 мкМ [Гордеев, 2012]. Часть растворенного хрома в морской воде имеет валентность 3+, по химическим свойствам близко соответствуя трехвалентному железу, что обуславливает высокую эффективность его соосаждения с оксигидроксидами железа. Все микроэлементы-оксианионы – ванадаты, хроматы, арсениты и арсенаты – также эффективно соосаждаются с оксигидроксидами железа [Золотов, Кузьмин, 1982].

Эксперименты по изучению соосаждения микроэлементов-оксианионов с оксигидроксидами железа из морской воды [Савенко, 1998б, 1999а] показали закономерное увеличение отношения i/Fe в осадке оксигидридов с ростом

аналогичного отношения в исходном растворе (табл. 2.21–2.24), причем в области низких значений последнего зависимости имеют линейный вид (рис. 2.41–2.44). Ванадаты и хроматы соосаждаются с максимальной эффективностью: коэффициент пропорциональности k_i в линейной зависимости (2.7) равен для них 1.0. Соосаждение мышьяка также весьма эффективно: значение k_{As} в линейной зависимости (2.7) для арсенитов и арсенатов одинаково и составляет 0.8. Для всех элементов за пределами области максимального соосаждения отношение i/Fe в осадке оксигидроксидов железа при снижении величины рН морской воды возрастает (рис. 2.41–2.45).

Наибольшее обогащение подводных гидротерм оксианионами по сравнению с морской водой характерно для мышьяка (3.0 мкМ), превышение содержания ванадия на порядок величины меньше (0.14 мкМ), а данные о содержании хрома отсутствуют [Гурвич, 1998]. Используя эти значения и приведенные выше концентрации рассматриваемых элементов в морской воде, получим диапазон исходных отношений i/Fe в гидротермальных плюмах при среднем содержании железа в гидротермальных растворах 3.5 мМ [Гурвич, 1998] и степени их разбавления морской водой 1 : 50 – 1 : 200 [Савенко, 1997]: $V/Fe = (0.46–1.7) \cdot 10^{-3}$, $Cr/Fe = (0.06–0.23) \cdot 10^{-3}$, $As/Fe = (1.2–2.2) \cdot 10^{-3}$. С учетом эффективности соосаждения в заданном диапазоне исходных отношений i/Fe (k_V и $k_{Cr} = 1.0$, $k_{As} = 0.8$) соответствующие отношения в осадке оксигидроксидов железа составляют: $V/Fe = (0.46–1.7) \cdot 10^{-3}$, $Cr/Fe = (0.06–0.23) \cdot 10^{-3}$, $As/Fe = (1.0–1.8) \cdot 10^{-3}$.

Результаты наблюдений в районах выходов подводных гидротермальных источников [Trocine, Trefry, 1988; German et al., 1991; Metz, Trefry, 1993; Feely et al., 1994, 1996] показали наличие тесной корреляции между концентрациями взвешенных форм ванадия, хрома и мышьяка, с одной стороны, и железа, с другой: $r > 0.9$. Вычисленные по этим данным атомные отношения i/Fe во взвеси гидротермальных плюмов равны $(2.5–5.1) \cdot 10^{-3}$ для ванадия, $(0.4–1.5) \cdot 10^{-3}$ для хрома и $(1.5–2.0) \cdot 10^{-3}$ для мышьяка, что по порядку величин совпадает с экспериментальными оценками. В близких интервалах значений находятся и отношения i/Fe в гидротермальной составляющей металлоносных осадков, рассчитанные по уравнениям (2.12) и (2.13) на основе осредненных данных Е.Г. Гурвича [1998] и Г.А. Черкашева [1992] для Восточно-Тихоокеанского поднятия, хребта Хуан-де-Фука и Индийского океана: $V/Fe = (2.2–3.0) \cdot 10^{-3}$, $Cr/Fe = (0.01–1.05) \cdot 10^{-3}$, $As/Fe = (0.31–1.9) \cdot 10^{-3}$.

Таблица 2.21. Соосаждение ванадатов с оксигидроксидами железа из морской воды

Концентрации в растворе, мкМ			Отношение V/Fe		% удаления ванадатов из раствора	pH
Fe	V		в исходном растворе	в твердой фазе		
исходная	исходная	равновесная				
10	2.62	2.21	0.262	0.041	15.6	8.02
20	«	1.85	0.131	0.039	29.4	8.02
40	«	1.16	0.066	0.036	55.7	8.02
60	«	0.89	0.044	0.029	66.0	7.99
10	2.59	2.06	0.259	0.053	20.5	7.67
20	«	1.61	0.130	0.049	37.8	7.64
40	«	0.99	0.065	0.040	61.8	7.64
60	«	0.73	0.043	0.031	71.8	7.64
10	5.00	4.37	0.500	0.063	12.6	8.04
20	«	3.76	0.250	0.062	24.8	8.02
40	«	2.56	0.125	0.061	48.8	8.04
60	«	2.00	0.083	0.050	60.0	8.02
10	4.94	4.24	0.494	0.070	14.2	7.73
20	«	3.56	0.247	0.069	27.9	7.73
40	«	2.23	0.124	0.068	54.9	7.69
60	«	1.51	0.082	0.057	69.4	7.71
10	9.75	8.81	0.975	0.094	9.6	8.06
20	«	7.87	0.488	0.094	19.3	8.08
40	«	6.04	0.244	0.093	38.1	8.06
60	«	4.52	0.163	0.087	53.6	8.04
10	9.84	8.66	0.984	0.118	12.0	7.71
20	«	7.50	0.492	0.117	23.8	7.69
40	«	5.38	0.246	0.112	45.3	7.69
60	«	3.68	0.164	0.103	62.6	7.67
20	4.99	3.88	0.250	0.056	22.2	8.02
20	«	3.78	«	0.061	24.2	7.95
20	«	3.73	«	0.063	25.3	7.91
20	«	3.56	«	0.072	28.7	7.84
20	«	3.47	«	0.076	30.5	7.75
20	«	3.29	«	0.085	34.1	7.71
20	«	3.24	«	0.088	35.1	7.58
20	«	3.06	«	0.097	38.7	7.49

Таблица 2.22. Соосаждение хроматов с оксигидроксидами железа из морской воды

Концентрации в растворе, мкМ			Отношение Cr/Fe		% удаления хроматов из раствора	pH
Fe	Cr		в исходном растворе	в твердой фазе		
исходная	исходная	равновесная				
10	10.3	7.96	1.03	0.234	22.7	8.13
20	«	5.91	0.52	0.220	42.6	8.15
30	«	3.52	0.34	0.226	65.8	8.13
40	«	1.49	0.26	0.220	85.5	8.12
50	«	0.18	0.21	0.202	98.3	8.12
10	10.3	6.68	1.03	0.362	35.1	7.86
20	«	3.33	0.52	0.349	67.7	7.82
30	«	0.07	0.34	0.341	99.3	7.80
40	«	0.01	0.26	0.257	99.9	7.77
50	«	0.03	0.21	0.205	99.7	7.75
25	25.1	17.5	1.00	0.304	30.3	8.13
50	«	11.2	0.50	0.278	55.4	8.10
75	«	4.23	0.34	0.278	83.1	8.12
100	«	0.05	0.25	0.251	99.8	8.08
125	«	0.06	0.20	0.200	99.8	8.06
25	25.1	16.1	1.00	0.360	35.9	7.68
50	«	7.33	0.50	0.355	70.8	7.65
75	«	0.06	0.34	0.334	99.8	7.60
100	«	0.07	0.25	0.250	99.7	7.62
125	«	0.05	0.20	0.200	99.8	7.58
25	53.8	43.2	2.15	0.424	19.7	8.15
50	«	33.8	1.08	0.400	37.2	8.13
75	«	26.3	0.72	0.367	51.1	8.10
100	«	19.4	0.54	0.344	63.9	8.06
125	«	15.3	0.43	0.308	71.6	8.05
25	53.8	41.4	2.15	0.496	23.0	7.72
50	«	30.8	1.08	0.460	42.8	7.68
75	«	22.5	0.72	0.417	58.2	7.67
100	«	14.2	0.54	0.396	73.6	7.63
125	«	6.18	0.43	0.381	88.5	7.62

Таблица 2.23. Соосаждение арсенидов с оксигидроксидами железа из морской воды

Концентрации в растворе, мкМ			Отношение As(III)/Fe		% удаления арсенидов из раствора	pH
Fe	As(III)		в исходном растворе	в твердой фазе		
исходная	исходная	равновесная				
20	1.04	0.78	0.052	0.013	25.0	8.13
40	«	0.65	0.026	0.010	37.5	8.07
60	«	0.48	0.017	0.009	53.8	8.01
100	«	0.43	0.010	0.006	58.7	7.89
20	0.91	0.61	0.046	0.015	33.0	7.71
40	«	0.39	0.023	0.013	57.1	7.73
60	«	0.30	0.015	0.010	67.0	7.70
100	«	0.22	0.009	0.007	75.8	7.66
20	2.09	1.75	0.105	0.017	16.3	8.21
40	«	1.48	0.052	0.015	29.2	8.13
60	«	1.22	0.035	0.014	41.6	8.09
100	«	0.89	0.021	0.012	57.4	8.06
20	1.96	1.48	0.098	0.024	24.5	7.75
40	«	1.13	0.049	0.021	42.3	7.75
60	«	0.96	0.033	0.017	51.0	7.71
100	«	0.83	0.020	0.011	57.7	7.70
20	3.04	2.43	0.152	0.030	20.1	8.16
40	«	1.91	0.076	0.028	37.2	8.14
60	«	1.70	0.051	0.022	44.1	8.07
100	«	1.52	0.030	0.015	50.0	8.06
20	3.13	2.39	0.157	0.037	23.6	7.73
40	«	1.83	0.078	0.032	41.5	7.70
60	«	1.61	0.052	0.025	48.6	7.71
100	«	1.48	0.031	0.016	52.7	7.70
20	1.96	1.61	0.098	0.018	17.9	8.09
«	«	1.48	«	0.024	24.5	8.04
«	«	1.22	«	0.037	37.8	7.92
«	«	0.97	«	0.050	50.5	7.87
«	«	0.78	«	0.059	60.2	7.63
«	«	0.70	«	0.063	64.3	7.46

Таблица 2.24. Соосаждение арсенатов с оксигидроксидами железа из морской воды

Концентрации в растворе, мкМ			Отношение As(V)/Fe		% удаления арсенатов из раствора	pH
Fe	As(V)		в исходном растворе	в твердой фазе		
исходная	исходная	равновесная				
20	1.06	0.84	0.053	0.011	20.8	8.12
40	«	0.71	0.027	0.009	33.0	8.07
60	«	0.55	0.018	0.008	48.1	8.01
100	«	0.45	0.011	0.006	57.5	7.97
20	1.13	0.87	0.057	0.013	23.0	7.80
40	«	0.68	0.028	0.011	39.8	7.75
60	«	0.52	0.019	0.010	54.0	7.73
100	«	0.39	0.011	0.007	65.5	7.75
20	2.06	1.61	0.103	0.022	21.8	8.07
40	«	1.26	0.052	0.020	38.8	8.06
60	«	1.00	0.034	0.018	51.5	8.02
100	«	0.84	0.021	0.012	59.2	8.01
20	2.00	1.50	0.100	0.025	25.0	7.77
40	«	1.13	0.050	0.022	43.5	7.77
60	«	0.90	0.033	0.018	55.0	7.73
100	«	0.71	0.020	0.013	64.5	7.73
20	2.97	2.10	0.149	0.044	29.3	8.09
40	«	1.68	0.074	0.032	43.4	8.02
60	«	1.48	0.050	0.025	50.2	8.01
100	«	1.35	0.030	0.016	54.5	7.99
20	2.90	1.87	0.145	0.052	35.5	7.78
40	«	1.58	0.073	0.033	45.5	7.78
60	«	1.45	0.048	0.024	50.0	7.75
100	«	1.35	0.029	0.016	53.4	7.77
20	1.81	1.32	0.090	0.024	27.1	8.07
«	«	1.16	«	0.032	35.9	7.95
«	«	0.97	«	0.042	46.4	7.82
«	«	0.87	«	0.047	51.9	7.65
«	«	0.77	«	0.052	57.5	7.41

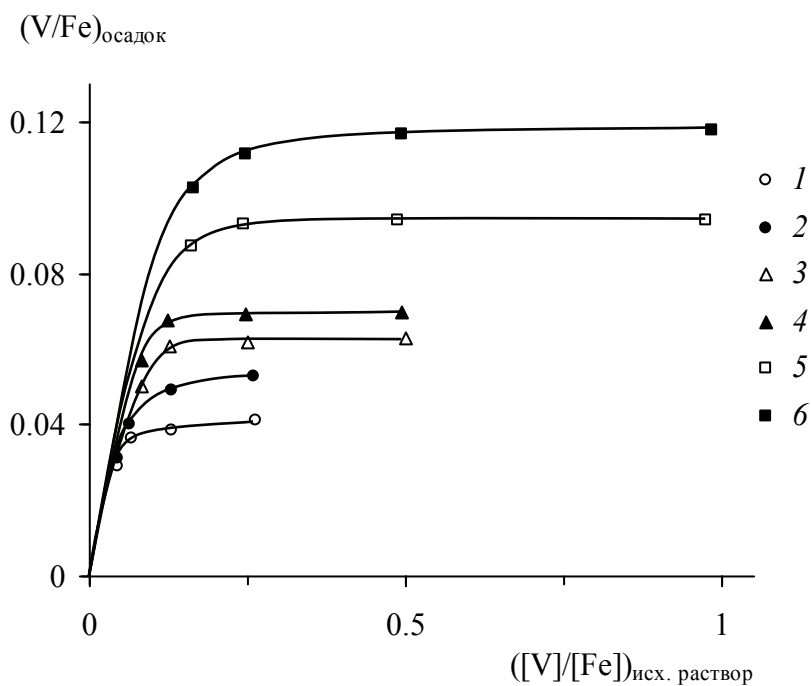


Рис. 2.41. Зависимость атомного отношения V/Fe в осадке оксигидроксида железа от отношения V/Fe в исходном растворе

1 – [V] = 2.6 мкМ, pH = 8.01±0.01; 2 – то же, pH = 7.65±0.01; 3 – [V] = 5 мкМ, pH = 8.03±0.01;
4 – то же, pH = 7.71±0.02; 5 – [V] = 10 мкМ, pH = 8.06±0.02; 6 – то же, pH = 7.69±0.02

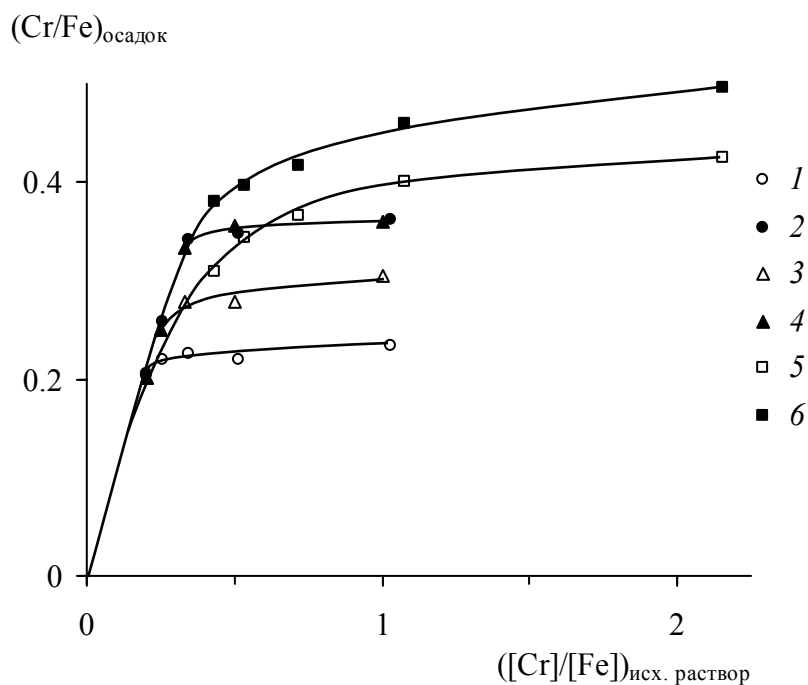


Рис. 2.42. Зависимость атомного отношения Cr/Fe в осадке оксигидроксида железа от отношения Cr/Fe в исходном растворе

1 – [Cr] = 10 мкМ, pH = 8.13±0.01; 2 – то же, pH = 7.80±0.05; 3 – [Cr] = 25 мкМ, pH = 8.10±0.03;
4 – то же, pH = 7.63±0.05; 5 – [Cr] = 54 мкМ, pH = 8.10±0.05; 6 – то же, pH = 7.66±0.05

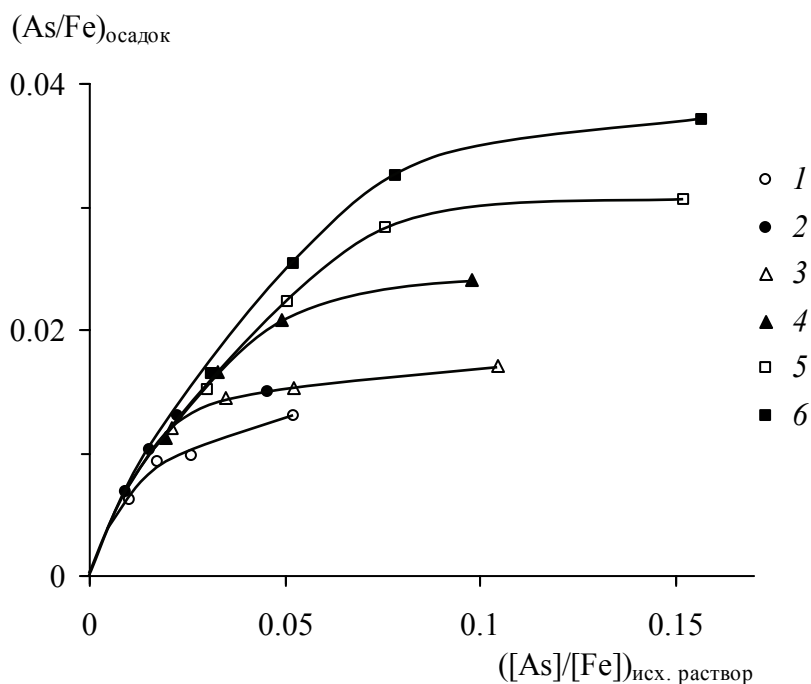


Рис. 2.43. Зависимость атомного отношения As(III)/Fe в осадке оксигидроксидов железа от отношения As(III)/Fe в исходном растворе

1 – [As(III)] = 1 мкМ, pH = 8.02±0.10; 2 – то же, pH = 7.70±0.03; 3 – [As(III)] = 2 мкМ, pH = 8.12±0.06; 4 – то же, pH = 7.73±0.02; 5 – [As(III)] = 3 мкМ, pH = 8.11±0.05; 6 – то же, pH = 7.71±0.02

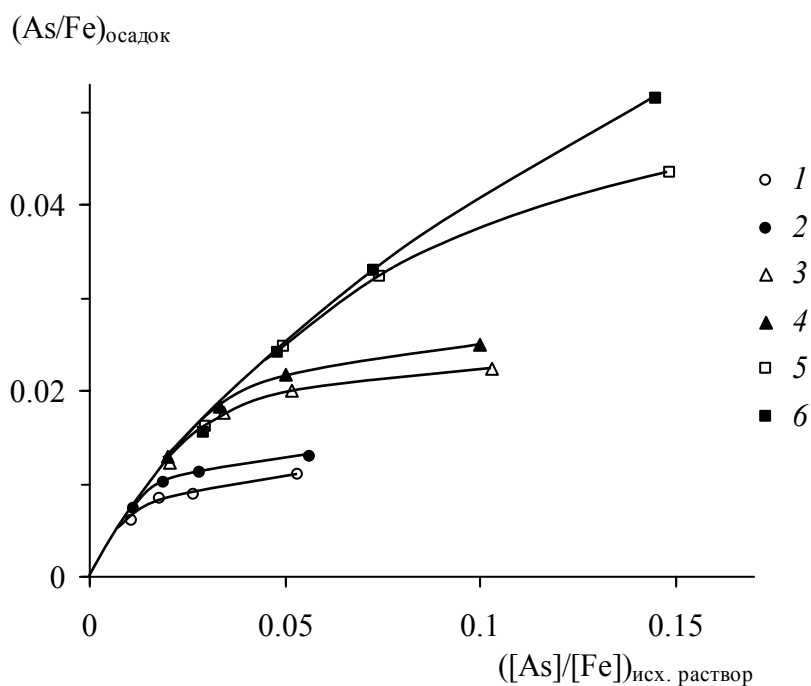


Рис. 2.44. Зависимость атомного отношения As(V)/Fe в осадке оксигидроксидов железа от отношения As(V)/Fe в исходном растворе

1 – [As(V)] = 1 мкМ, pH = 8.04±0.07; 2 – то же, pH = 7.76±0.03; 3 – [As(V)] = 2 мкМ, pH = 8.04±0.03; 4 – то же, pH = 7.75±0.02; 5 – [As(V)] = 3 мкМ, pH = 8.03±0.04; 6 – то же, pH = 7.77±0.02

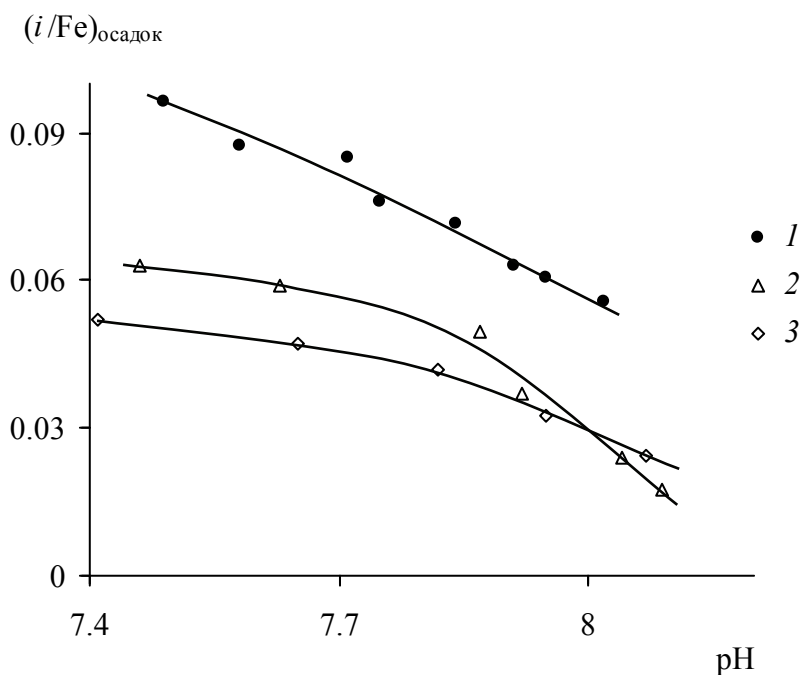


Рис. 2.45. Зависимость атомного отношения i/Fe в осадке оксигидроксида железа от величины pH
 1 – $[V] = 5 \text{ мкМ}$, 2 – $[As(III)] = 2 \text{ мкМ}$, 3 – $[As(V)] = 2 \text{ мкМ}$

Близость полученных по экспериментальным данным отношений V/Fe , Cr/Fe и As/Fe в оксигидроксидах железа к таковым отношениям в автохтонной гидротермальной взвеси и металлоносных осадках океана, также как для кремния и фосфатов, указывает на преобладающее влияние процесса соосаждения микроэлементов-оксианионов с оксигидроксидами железа на формирование химического состава взвешенного вещества гидротермальных плюмов и значительный вклад гидротермального источника в накопление этих элементов в металлоносных осадках.

2.4.5. Общие закономерности

Соосаждение растворенных химических элементов с оксигидроксидами железа в подводных гидротермальных плюмах происходит с разной эффективностью, которая количественно характеризуется величиной коэффициента пропорциональности $k_i = f(pH)$, связывающего отношения концентраций элемента i и железа в осадке оксигидроксида железа и исходном растворе. В результате проведенных экспериментов выявлена в общем случае нелинейная зависимость отношения i/Fe в осадке оксигидроксида железа от аналогичного отношения в исходном растворе (2.6). Для всех изученных химических элементов эффективность соосаждения увеличивается с ростом исходной концентрации элемента i в растворе и при снижении pH, приводящем к уменьшению скорости окисления двухвалентного железа и, следовательно, к более интенсивному захвату микроэлементов из раствора.

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 в уравнении (2.7) 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.

Концентрации оксианионов (фосфатов, ванадатов, хроматов, арсенитов и арсенатов) в подводных гидротермальных плюмах определяются их содержанием в морской воде, поскольку гидротермальные растворы не показывают сильного обогащения по этим элементам (табл. 2.25). Практически все железо в плюмах, напротив, генетически связано с подводными гидротермальными растворами. Это позволяет по величинам отношений i/Fe во взвешенном веществе гидротермальных плюмов и исходной концентрации железа в подводных гидротермальных растворах оценить степень разбавления последних морской водой на стадии формирования основной массы оксигидроксидов железа:

$$\beta = k_i \left(\frac{[i]_{\text{мв}} / [Fe]_{\text{гр}}}{(i/Fe)_{\text{взвесь}}} \right), \quad (2.25)$$

где β – доля гидротермального раствора в плюме; k_i – коэффициент пропорциональности в уравнении (2.7); $[i]_{\text{мв}}$ – концентрация оксианиона i в морской воде; $[Fe]_{\text{гр}}$ – концентрация железа в гидротермальном растворе; $(i/Fe)_{\text{взвесь}}$ – отношения концентраций элемента i и железа в гидротермальной взвеси плюмов. Рассчитанные по различным оксианионам интервалы разбавления гидротермальных растворов, в пределах которых происходит окисление основной массы двухвалентного железа, достаточно близки между собой и соответствуют степени разбавления 1 : 50 – 1 : 200.

По данным экспериментального моделирования были получены отношения i/Fe во взвеси гидротермальных оксигидроксидов железа путем умножения исходных отношений i/Fe в гидротермальных плюмах (при средней концентрации железа в гидротермальных растворах 3.5 мМ [Гурвич, 1998] и степени их разбавления 1 : 50 – 1 : 200) на коэффициент эффективности соосаждения k_i при величинах рН и исходных отношениях i/Fe , соответствующих гидротермальным плюмам (табл. 2.25).

Таблица 2.25. Сравнение величин атомных отношений i/Fe в гидротермальных оксигидроксидах железа, рассчитанных по данным экспериментального моделирования и натуральных наблюдений [Савенко, 2002] (прочерк означает отсутствие данных)

Элемент i	Средние концентрации, мкМ		Исходное отношение i/Fe в гидротермальном растворе ** $\times 10^3$	Коэффициент k_i в уравнении (2.6)***	Отношение i/Fe в твердой фазе $\times 10^3$		
	в морской воде [Гордеев, 2012]*	в гидротермальном растворе [Гурвич, 1998]			эксперимент	натуральные наблюдения	
						взвесь плюмов****	металлоносные осадки***** [Гурвич, 1998; Черкашев, 1992]
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

* Концентрации бора и фтора по данным [Millero, 2014], урана по данным [Nozaki, 1992].

** При средней концентрации железа в гидротермальном растворе 3.5 мМ [Гурвич, 1998] и степени разбавления последнего 1 : 50 – 1 : 200.

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

**** Составлено по данным [Trocine, Trefry, 1988; German et al., 1991; Metz, Trefry, 1993; Feely et al., 1994, 1996].

***** Гидротермальная составляющая металлоносных осадков, рассчитанная по уравнениям (2.12) и (2.13).

Экспериментальные оценки отношений i/Fe в оксигидроксидах железа хорошо согласуются с результатами натуральных наблюдений по составу взвешенного вещества подводных гидротермальных плюмов (табл. 2.25), 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. Превышение примерно на порядок экспериментально определенных отношений Zn/Fe в оксигидроксидах железа по сравнению с результатами полевых исследований может быть связано с завышенным средним содержанием цинка в гидротермальных растворах вследствие его большой изменчивости. Расхождения оценок отношений Co/Fe и U/Fe в осадке по данным экспериментов и натуральных наблюдений, вероятно, обусловлены различиями окислительно-восстановительной обстановки в эксперименте и природе, возникающими за счет микробиологической деятельности железобактерий. Жизнедеятельность железобактерий, сопровождающаяся выделением окислителей, стабилизирует уранил-ионы UO_2^{2+} , тогда как в экспериментальной среде двухвалентное железо может восстанавливать уран (VI) до труднорастворимых соединений урана (IV), увеличивая его иммобилизацию почти на 3 порядка по сравнению с данными о составе взвеси гидротермальных плюмов. Для кобальта изменение окислительно-восстановительной обстановки при участии железобактерий создает противоположный эффект: в природе происходит окисление двухвалентного кобальта до труднорастворимых оксигидроксилов кобальта (III), вызывая увеличение интенсивности его выведения примерно на порядок величины. Вместе с тем, несмотря на описанные выше особенности поведения цинка, кобальта и урана, процесс соосаждения с оксигидроксидами железа остается для них ведущим фактором формирования взвешенного вещества гидротермальных плюмов.

Осаждение оксигидроксилов железа, являющихся основной твердой фазой 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 оксигидроксидов железа (табл. 2.25).

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 оксигидроксидов 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, свидетельствующего об определяющей роли гидротермального источника в накоплении урана в металлоносных осадках.

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, прежде всего, 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.

2.5. ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2

1. При взаимодействии подводных гидротерм с морской водой формируются два геохимических барьера: термобарический, обусловленный резким снижением температуры и давления непосредственно в местах разгрузки гидротермальных источников, и эпитермальный, расположенный на некотором удалении от выходов подводных гидротерм и связанный с изменением кислотно-основного и окислительно-восстановительного равновесий в результате смешения гидротермальных растворов с морской водой.

2. Главный процесс на эпитермальном геохимическом барьере – образование труднорастворимых оксигидроксидов железа (III) при окислении растворенного железа (II) в подводных гидротермальных плюмах – протекает при степени разбавления гидротермальных растворов морской водой 1 : 50 – 1 : 200. Поэтому концентрации растворенных микроэлементов в плюмах определяются их поступлением как из подводных гидротермальных источников, так и из морской воды.

3. Содержание микроэлемента-примеси i в осадке оксигидроксидов железа, нормированное на содержание железа, гиперболически зависит от исходного отношения концентраций растворенных форм микроэлемента i и железа в воде гидротермальных плюмов: $(i/Fe)_{\text{осадок}} = f([i]/[Fe])_{\text{исх. раствор}}$. В области низких исходных отношений i/Fe , характерных для большинства микроэлементов, эта зависимость имеет линейный вид: $(i/Fe)_{\text{осадок}} = k_i([i]/[Fe])_{\text{исх. раствор}}$, где k_i – коэффициент пропорциональности, отражающий максимальную эффективность соосаждения элемента i . 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 ($k_i = 0.02–0.2$).

4. Для большинства изученных элементов (Mn, Cu, Pb, Cd, Ni, Al, Si, P, V, Cr, As), за исключением цинка, кобальта и урана, величины отношения i/Fe в оксигидроксидах железа, полученные экспериментально в условиях, близких к таковым в подводных гидротермальных плюмах, хорошо согласуются с данными натурных наблюдений.

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 оксигидроксидов кобальта (III) и препятствуют восстановлению урана (VI) до труднорастворимых соединений урана (IV). Несмотря на указанные особенности влияния природной среды, процесс соосаждения с оксигидроксидами железа служит главным источником поступления во взвешенное вещество гидротермальных плюмов всех рассмотренных микроэлементов.

5. В металлоносных осадках океана накопление основной массы железа и многих микроэлементов (Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Ga, U, Si, P, V, Cr, As) происходит в результате осаждения автохтонных оксигидроксидов железа, образующихся в подводных гидротермальных плюмах. При высокой эффективности соосаждения алюминия с оксигидроксидами железа они могут приносить в металлоносные осадки не более 0.5% общего количества этого элемента, поскольку подавляющая его часть входит в состав терригенного материала. Нормированное на железо содержание марганца, кобальта и никеля в гидротермальной составляющей металлоносных осадков значительно выше, чем в оксигидроксидах железа, которыми представлено взвешенное вещество подводных гидротермальных плюмов. Причина заключается в преимущественном поступлении гидротермального марганца в металлоносные осадки в форме оксигидроксидов марганца (IV), образующихся путем микробиологического окисления марганца (II) и селективно извлекающих из раствора кобальт и никель. Отношение B/Fe в гидротермальной составляющей металлоносных осадков более чем на порядок величины ниже соответствующего отношения в оксигидроксидах железа, полученных в модельных экспериментах, что может быть связано с десорбцией бора в процессе старения и перекристаллизации осадков, косвенно подтверждающейся его повышенными концентрациями в поровых водах.

Глава 3

КАРБОНАТНО-ФОСФАТНЫЙ ДИАГЕНЕТИЧЕСКИЙ ГЕОХИМИЧЕСКИЙ БАРЬЕР

3.1. ФОРМУЛИРОВКА ПРОБЛЕМЫ

Современное высокотехнологичное сельское хозяйство основано на широком применении минеральных удобрений, в том числе фосфорных. К настоящему времени производство фосфорных минеральных удобрений достигло 50 млн т P_2O_5 в год, что, однако, не полностью удовлетворяет потребность в них и создает необходимость расширения сырьевой базы. Источником сырья для производства фосфорных удобрений служат магматические и осадочные месторождения минерала апатита с обобщенной химической формулой $(Ca, Na, H)_{10}(PO_4, CO_3)_6(F, OH, Cl)_2$, отражающей возможные изоморфные замещения. Новый перспективный тип фосфорного сырья представляют собой океанские фосфориты.

За прошедшие полтора столетия после первых находок фосфоритов на дне океана [Murray, Renard, 1891] был накоплен огромный фактический материал, характеризующий закономерности размещения и условия образования океанских фосфоритов. С наибольшей детальностью результаты этих исследований обобщены в работах Г.Н. Батурина [1978, 2004].

Конкреционные фосфориты современного и более древнего возраста встречаются в осадках шельфа и континентального склона. Достоверно современные аутигенные фосфориты, имеющие голоценовый возраст, обнаружены во многих районах Мирового океана, но максимальная интенсивность их формирования наблюдается в акваториях с высокой биологической продуктивностью [Батурин, 1978, 2004; Jahnke et al., 1983; Froelich et al., 1988; Ruttenger, Berner, 1993; Reimers et al., 1996; Kim et al., 1999]. Наиболее изучены районы современного фосфоритообразования на шельфах Юго-Западной Африки и Перу–Чили, где действуют мощные апвеллинги, обеспечивающие высокий уровень биологической продуктивности. Фосфориты здесь представлены фосфатными стяжениями разной степени литификации, входящими в состав биогенных кремнистых, известковых и терригенных осадков. В районах современного фосфоритообразования осадки также заметно обогащены рассеянным фосфором [Батурин, 1978, 2004].

Существует четыре группы гипотез генезиса океанских фосфоритов: вулканогенная, хемогенная, метасоматическая и биогенная.

В *вулканогенной* гипотезе [Шатский, 1955; Дзоценидзе, 1969; Бродская, 1974] физико-химический механизм выделения апатита не рассматривается, а образование фосфоритов формально связывается с синхронными проявлениями вулканизма, которые предположительно служат источником поступления подвижного фосфора в бассейны осадконакопления. Имеющиеся сведения о химическом составе термальных вод, ассоциирующихся с вулканизмом островных дуг, свидетельствуют о высоком содержании в них растворенного фосфора, достигающем 10л мкМ [Никитина, 1978; Кононов, 1983]. Однако в этих водах присутствуют большие количества железа и алюминия, образующие при нейтрализации труднорастворимые оксигидроксиды, с которыми фосфаты эффективно соосаждаются. Это дает основание сомневаться в том, что вулканизм может быть источником подвижного фосфора, участвующего в фосфоритогенезе. Более того, согласно Р.А. Бернеру [Berner, 1973], вулканогенный осадочный материал не только не может быть значимым поставщиком растворенного фосфора, а, наоборот, активно извлекает его из морской воды. Сильное поглощение растворенного фосфора из морской воды оксигидроксидами железа – главным компонентом взвесей продуктов трансформации подводных гидротермальных источников – также было обнаружено нами [Савенко, 1995а]. Все это ставит под сомнение справедливость определяющего положения вулканогенной гипотезы фосфоритообразования.

Хемогенная гипотеза получила наиболее полное развитие в работах А.В. Казакова [1937а, б, 1939, 1950]. По его представлениям, холодные глубинные воды океана, обогащенные углекислотой и растворенным минеральным фосфором, поднимаясь в зонах апвеллингов, нагреваются, в результате чего происходит снижение растворимости CO_2 и ее дегазация, что в свою очередь вызывает пересыщение вод по отношению к апатитовым фазам, которые осаждаются в водной толще. Основное положение гипотезы А.В. Казакова о возможности образования апатитовых фаз в морской воде базировалось на экспериментальных данных по растворимости фосфатов кальция в разбавленных растворах, состав которых не соответствовал составу морской воды.

Ошибочность предложенного А.В. Казаковым физико-химического механизма образования морских фосфоритов впоследствии была доказана экспериментами с использованием морской воды. В.С. Савенко [1978] было установлено, что осаждение

фосфатов кальция из природной морской воды в интервале $\text{pH} = 7.4\text{--}8.0$ происходило при концентрациях растворенного фосфора $1000\text{--}300$ мкМ. Старение осадка в течение 15 мес. приводило к заметному снижению равновесной концентрации фосфора и, хотя присутствие фтора усиливало ее уменьшение, растворимость осажденных фосфатов кальция даже после старения составляла $10n$ мкМ, намного превышая их максимальное содержание в морской воде (3 мкМ). Аналогичные результаты были получены Р.А. Гулбрандсеном с соавторами [Gulbrandsen et al., 1984], которые показали снижение равновесной концентрации фосфора в морской воде с 600 мкМ через 16 суток после выпадения осадка до 200 мкМ через 74 мес. Также этими авторами было обнаружено, что при старении изначально рентгеноаморфного осадка фосфата кальция, содержавшего значительное количество примеси магния, через продолжительное время возникает метастабильная фаза $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, которая затем замещается апатитом с резким снижением концентрации растворенного фосфора до уровня $6.5\text{--}8.4$ мкМ, соответствующего растворимости современных (голоценовых и миоцен-плиоценовых) океанских фосфатных стяжений и конкреций [Батурин, Савенко, 1985]. Опыты А.В. Казакова непригодны для моделирования процесса морского фосфоритообразования в основном потому, что использованные растворы не содержали магний, который очень сильно ингибирует осаждение фосфатов кальция [Martens, Harris, 1970; Nathan, Lucas, 1976; Gulbrandsen et al., 1984; Голубев, Савенко, 1999; Golubev et al., 1999; Голубев и др., 2000]. Присутствие магния увеличивает предельное пересыщение в десятки–сотни раз и поэтому условия, необходимые для осаждения фосфатов кальция непосредственно из морской воды, в Мировом океане отсутствуют. Однако, несмотря на это, гипотеза А.В. Казакова до сих пор весьма популярна.

В *хемогенно-метасоматической* гипотезе предполагается, что образование фосфоритов происходит при взаимодействии богатых кальцием пород (известковых осадков, базальтов) с придонной морской водой или поровыми растворами [Irvin, Anderson, 1891; Ames, 1959; D'Anglejan, 1968; Cook, 1976; Burnett, 1977; Холодов, Пауль, 1995*a, б*]. Кроме геологических наблюдений, свидетельствующих о широком распространении метасоматических фосфоритов на дне океана, имеется мало иных доказательств возможности протекания процесса фосфатизации в природных водах. Немногочисленные эксперименты по моделированию фосфатного метасоматоза [Irvin, Anderson, 1891; Ames, 1959] были проведены в среде, существенно отличавшейся от условий океанского фосфоритообразования, вследствие чего их результаты не могут безоговорочно быть приняты во внимание.

Косвенными доказательствами возможности метасоматической фосфатизации могут служить данные о растворимости литифицированных фосфоритов не современного возраста. В частности, Ч. Роберсоном [Roberson, 1966] была обнаружена низкая растворимость осадочных фосфоритов из континентальных месторождений Канады и Мексики, которая составила 0.1–0.2 мкМ при $pH \approx 8.2$ и 4–6 мкМ при $pH = 7.2–6.3$. Согласно этим данным, глубинные морские воды с $pH \approx 7.4$, содержащие 2–3 мкМ фосфатов, близки к насыщению в отношении литифицированных фосфоритов. Примерно такая же растворимость литифицированных фосфоритов с шельфов Чили и Южной Калифорнии (3–5 мкМ при $pH = 7.4$) и значительно более низкая растворимость фосфоритов из континентальных месторождений (0.4–1.0 мкМ при $pH = 7.4$) была установлена Е.Л. Атласом и Р.М. Питковичем [Atlas, Pytkowicz, 1977]. Г.Н. Батуриным и В.С. Савенко [1985] была получена сходная растворимость океанских литифицированных конкреций миоценового возраста, которая составила 2.6–8.4 мкМ при $pH = 7.5$ и температуре 18–22°C и 8.4–24 мкМ при $pH = 7.7$ и температуре 3–5°C.

Несмотря на довольно большой разброс величин, связанный с различиями химического состава и степени кристалличности фаз, растворимость литифицированных фосфоритов в целом находится на уровне содержания растворенного фосфора в глубинных водах Мирового океана. Если допустить, что при длительном контакте морской воды с породами дна океана эффекты ингибирования становятся незначительными, образование фосфоритов в результате метасоматического замещения возможно, но все же полностью не доказано. Наиболее благоприятные условия для фосфатного метасоматоза создаются в анаэробных бассейнах, таких как, например, Черное море, где содержание растворенного фосфора в придонных водах значительно превышает его концентрации в глубинных водах Мирового океана [Скопинцев, 1975].

Для метасоматического фосфоритогенеза имеется одно серьезное ограничение, накладываемое постоянно идущим процессом отложения осадочного материала, который препятствует продолжению контакта с придонной водой нижерасположенных осадков и пород дна океана. Даже если процесс их фосфатизации при взаимодействии с морской водой возможен, он ограничен во времени и вряд ли способен приводить к образованию крупных скоплений фосфоритов (при перерывах в осадконакоплении продолжительность метасоматоза может увеличиваться, но подтверждения наличия такой связи в современном океане нам неизвестны). Определенную ясность в этот

вопрос могли бы внести прямые эксперименты по моделированию фосфатного метасоматоза карбонатных осадков и вулканических пород в условиях, максимально приближенных к таковым на дне океана.

Биогенная гипотеза включает в себя разные варианты, так или иначе соотносящие образование фосфоритов с жизнедеятельностью организмов. Дж. Меррей и А.Ф. Ренар [Murray, Renard, 1891] предполагали, что в местах массовых заморов ихтиофауны на морском дне отлагаются большие количества костного фосфата, который в дальнейшем трансформируется в фосфориты. Биогенный фосфат кальция представлен гидроксилapatитом, который в морской воде неустойчив и должен переходить во фторкарбонатапатит, обладающий намного меньшей растворимостью. Этот процесс описан в литолого-геохимических исследованиях современного океана [Батурин, 1978, 2004], но экспериментально не изучен.

Присутствие во большинстве ископаемых фосфоритов бактериальных структур позволило предположить, что образование фосфоритов связано с жизнедеятельностью микроорганизмов. Физико-химический механизм этого процесса также не ясен. Многие эксперименты, выполненные с целью получения доказательств микробиологического генезиса фосфоритов, нельзя признать вполне корректными, поскольку они проводились в среде, сильно отличавшейся от природной. Само по себе микробиологическое выделение фосфатов кальция следует считать доказанным явлением [O'Brain et al., 1981; Lucas, Prévôt, 1984; Тихомирова, Орлеанский; 1994; Герасименко и др., 1994, 1996, 1999], которое, однако, может приводить к образованию в осадках только рассеянного апатитового фосфора, но не достаточно крупных агрегированных выделений.

В биогенно-диагенетической гипотезе [Бушинский, 1966; Батурин, 1978; Холодов, 2006] биоте отводится роль концентратора фосфора из морской воды и его поставщика в составе биогенного детрита в донные отложения, где фосфориты формируются в результате диагенетических процессов. Серьезным аргументом в пользу образования фосфоритов на стадии диагенеза служат высокие концентрации растворенных фосфатов в поровых растворах осадков высокопродуктивных районов океана, достигающие $10n-100n$ мкМ, т.е. значений, при которых возможно осаждение первичных рентгеноаморфных фосфатов кальция [Савенко, 1978, 1992; Савенко, Савенко, 2005, 2007].

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.

В 1930–1940-х гг. было обнаружено значительное увеличение растворимости фосфатов кальция при наличии растворенных карбонатов и отсутствие такого эффекта для фосфатов магния [Greenwald, 1945]. Аналогичное влияние карбонат-ионов на растворимость апатитовых фаз наблюдалось А.И. Смирновым [1972] в 3.5% растворе хлористого натрия, а также Г.Н. Батуриным и В.С. Савенко [1980] в морской воде с повышенной карбонатной щелочностью. И. Гринвалд считал причиной этого явления образование прочных карбонатно-фосфатно-кальциевых комплексов $\text{Ca}_2\text{HPO}_4\text{CO}_3^0$ и $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{CO}_3^-$ [Greenwald, 1945]. В.С. Савенко [1979] использовал идею И. Гринвалда для объяснения диагенетического перераспределения фосфора, связав возникновение потока растворенных фосфатов из глубинных частей осадочной колонки к поверхности с возрастанием в противоположном направлении величины карбонатной щелочности поровых вод, вызывающим усиление растворения рассеянных фосфатов кальция. Однако за прошедшее после публикации работы И. Гринвалда время прямых доказательств существования карбонатно-фосфатно-кальциевых комплексов получено не было и вопрос о механизме диагенетического перераспределения фосфора остается открытым.

Наиболее уязвимым местом во всех гипотезах океанского фосфоритогенеза является недостаточная разработанность конкретных механизмов образования апатитовых фаз и диагенетического перераспределения рассеянного фосфора, приводящего к его накоплению в осадках в форме конкреций или метасоматических замещений. Поэтому *выяснение физико-химического механизма образования апатитов и их локализованного накопления в донных отложениях представляет фундаментальную проблему современного океанского фосфоритогенеза.*

3.2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Сформулированная выше проблема позволяет поставить *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 кальция из морской воды или поровых растворов и б) с определением условий, при которых может осуществляться процесс фосфатного метасоматоза. Для биогенного или биогенно-хемогенного фосфоритогенеза принципиальное значение имеет знание растворимости и параметров химической трансформации гидроксилapatита, являющегося первичной биогенной апатитовой фазой.

Решение второй задачи связано с установлением физико-химического механизма мобилизации и перераспределения рассеянного апатитового фосфора в донных отложениях, приводящего к формированию макроскопических фосфоритовых конкреций или метасоматических образований.

В данной главе изложены результаты наших экспериментальных исследований [Савенко, 1998*в, з*, 2001*д*, 2008, 2010, 2014*б*; Батулин, Савенко, 2002; Савенко, Савенко, 2022], направленных на решение указанных задач.

3.3. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Растворимость фосфатизированных пород

В опытах использовали образцы фосфатизированных пород, химический состав которых охарактеризован в табл. 3.1. Образцы были представлены несколькими разновидностями фосфатизированных известняков, фосфатизированной породой из ядра железомарганцевой конкреции, слабо фосфатизированной глубоководной глиной и фосфатизированным базальтом.

Эксперименты проводили в морской воде с соленостью 35‰ при температуре 17.5 и 5.5°C⁸ и массовом отношении твердая фаза : раствор, равном 1 : 100. Продолжительность экспериментов составляла 1.5 года и 2 мес., что намного превышало время достижения равновесия (10–15 суток).

Фосфатизация карбоната кальция

Фосфатизация карбоната кальция в нормальной и безмагниевой морской воде. Для моделирования процесса фосфатизации карбонатных осадков были выполнены эксперименты с химически чистым препаратом CaCO₃ кристаллической структуры кальцита и 35‰ морской водой с разной концентрацией растворенных фосфатов (4–100 мкМ). Средний размер зерен CaCO₃ составлял ~20 мкм, максимальный не превышал 50 мкм.

⁸ Если специально не оговорено, эксперименты проводили при комнатной температуре.

Таблица 3.1. Характеристика образцов фосфатизированных пород океана, использованных в экспериментах [Батурин, Савенко, 2002]
(прочерк означает отсутствие определений)

Образец	Район отбора проб	Глубина, м	Химический состав, %							
			P ₂ O ₅	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CO ₂	C _{орг}
Фосфатизированный известняк	Подводные горы Мид Пасифик	370	17.17	51.66	1.10	10.09	0.50	0.43	10.17	0.22
То же	То же	1650	19.30	49.22	0.90	3.60	0.76	0.49	19.30	0.10
«	«	4250	29.25	45.36	1.50	5.48	1.78	1.34	3.77	0.27
«	«	1050	31.60	48.70	0.60	1.17	0.25	0.33	4.90	0.25
Слабо фосфатизированный известняк	«	2150	7.56	–	–	44.90	15.92	5.76	0.18	0.07
Галька фосфатизированного известняка	«	280	27.90	48.70	0.40	1.62	0.51	0.30	10.17	0.22
Фосфатизированная порода из ядра Fe-Mn конкреции	«	2150	14.11	–	–	34.52	9.32	1.24	0.88	0.27
Слабо фосфатизированная глубоководная глина	Северная котловина Тихого океана	6340	5.20	3.34	–	46.70	12.10	6.90	0.37	0.17
Фосфатизированный базальт	Северная тропическая часть Тихого океана	4800	8.63	14.31	–	42.00	14.81	7.49	0.25	0.15

Поскольку ионы магния сильно замедляют процесс образования фосфатов кальция [Van Cappellen, Berner, 1991; Jarvis et al., 1994; Голубев, Савенко, 1999], эксперименты были разделены на две серии. В первой серии вводили морскую воду нормального состава, во второй – искусственную безмагниевую морскую воду, в которой хлорид магния был замещен эквивалентным количеством хлорида натрия. В каждой серии массовое отношение CaCO_3 : морская вода было равным 1 : 50 и 1 : 100. Время экспозиции составило 2 мес.

Соосаждение фосфатов с карбонатом кальция. При экспериментальном моделировании процесса соосаждения растворенных фосфатов с CaCO_3 использовали искусственную морскую воду с соленостью 35‰ и исходной концентрацией минерального фосфора 3, 6 и 9 мкМ. К 200 мл морской воды добавляли разное количество (2–6 мл) 0.6 М раствора NaHCO_3 с таким расчетом, чтобы исходная карбонатная щелочность изменялась от 6 до 12 мг-экв/л. Через 3–4 суток происходило образование тонкой взвеси CaCO_3 , после чего пробы отфильтровывали через запаренный плотный бумажный фильтр. В фильтрате определяли величину pH, карбонатную щелочность и остаточную концентрацию растворенных фосфатов.

Сорбция фосфатов на карбонате кальция. Твердые фазы карбоната кальция были представлены синтезированными в лабораторных условиях образцами кальцита и арагонита с удельной площадью поверхности соответственно 0.45 и 0.43 м²/г. Опыты проводили на искусственной морской воде с соленостью 35‰, в которую для предотвращения развития микроорганизмов был добавлен азид натрия. Отношение твердая фаза : раствор в экспериментах изменялось в интервале от 1 : 100 до 1 : 1000.

В конические колбы с предварительно помещенными туда навесками карбоната кальция (0.1–1.0 г) добавляли по 100 мл морской воды, содержащей 2–5 мкМ растворенных фосфатов. В течение 2 мес. пробы ежедневно интенсивно перемешивали, после чего отфильтровывали через запаренный плотный бумажный фильтр. В фильтрате определяли величину pH и остаточную концентрацию растворенных фосфатов. Кинетические эксперименты показали, что на 90% сорбция фосфатов на CaCO_3 протекает за 2–3 дня, а полное установление сорбционного равновесия достигается через 10–12 суток.

Химическая трансформация биогенного апатита

В экспериментах по моделированию трансформации биогенных фосфатов кальция использовали гидроксилapatит, синтезированный путем смешения нагретых

до кипения растворов 1.40 М CaCl₂ и смеси 0.70 М Na₃PO₄ и 0.23 М NaOH. Образовавшийся осадок отмывали многократной декантацией, отфильтровывали на воронке Бюхнера и промывали дистиллированной водой до исчезновения реакции на хлориды с азотнокислым серебром. Рентгенограмма показала соответствие синтезированной фазы гидроксилapatиту.

Кинетику трансформации гидроксилapatита в морской воде изучали следующим образом. В конические колбы с 200 мл искусственной морской воды с соленостью 35‰, содержащей 1.3–9.0 мг/л (68–475 мкМ) фторидов и имевшей карбонатную щелочность 2.4–8.0 мг-экв/л, вносили по 200 мг гидроксилapatита (массовое отношение твердая фаза : раствор 1 : 1000). Через 7, 22 и 36 суток пробы отфильтровывали через запаренный плотный бумажный фильтр, и в фильтрате определяли величину рН, карбонатную щелочность и концентрации растворенных фосфатов и фторидов.

Верификация гипотезы о существовании карбонатно-фосфатно-кальциевых комплексов

С целью выяснения возможности образования карбонатно-фосфатно-кальциевых комплексов было проведено две серии экспериментов по изучению растворимости различных апатитовых фаз в разбавленных растворах NaNO₃–NaHCO₃–Na₂CO₃ и морской воде. Опыты с разбавленными растворами NaNO₃–NaHCO₃–Na₂CO₃ были направлены на то, чтобы доказать или опровергнуть гипотезу о существовании прочных карбонатно-фосфатно-кальциевых комплексов. Если при наличии избыточных количеств ионов Ca²⁺ и HCO₃⁻ (CO₃²⁻) такие комплексы являются основной формой нахождения растворенных фосфатов и обуславливают слабую зависимость растворимости апатитов от величины рН, то в отсутствие ионов Ca²⁺, не связанных с растворением твердой фазы, равновесная концентрация фосфатов в растворе должна резко снижаться при увеличении рН в соответствии с выражением для произведения растворимости. Если же в отсутствие ионов Ca²⁺ равновесная концентрация фосфатов при возрастании рН, напротив, снижается незначительно или не снижается вовсе, это можно рассматривать как свидетельство пренебрежимо малой роли карбонатно-фосфатно-кальциевых комплексов. Опыты с морской водой, предварительно насыщенной по CaCO₃, должны были дать информацию о растворимости апатитов в условиях, исключающих протекание реакции замещения апатитовых фаз карбонатами кальция.

Поскольку при рН < 7.7 осаждаются апатитовые фазы с дефицитом кальция, который компенсируется присутствием в кристаллической решетке ионов HPO₄²⁻, а

при $\text{pH} > 7.7$ образуются нормальные апатиты [Чайкина, Никольская, 1973; Чайкина и др., 1979], во избежание возможных осложнений из-за фазовых переходов величина pH в опытах превышала 7.9.

Было использовано пять образцов апатитов: гидроксилapatит и фторапатит, синтезированные в лабораторных условиях при температуре 25°C , а также природные образцы хибинского апатита и современных океанских копролита и фосфорита с шельфа Юго-Западной Африки из коллекции Г.Н. Батурина. Химический состав двух последних образцов приведен в табл. 3.2.

Таблица 3.2. Химический состав океанских копролита и фосфорита, % [Батурин, 1978]

Образец	P_2O_5	CaO	MgO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CO_2	$\text{C}_{\text{орг}}$	F	п.п.п.
Копролит	32.49	46.13	2.12	0.16	0.02	0.10	6.37	0.60	–	–
Фосфорит из конкреции	32.74	46.42	1.70	0.17	Следы	0.20	6.33	0.92	3.02	12.20

В первой серии экспериментов растворимость апатитов изучали в 0.05 N растворах NaNO_3 – NaHCO_3 – Na_2CO_3 ; во второй – в искусственной морской воде с соленостью 35‰ и переменной величиной карбонатной щелочности. Чтобы исключить возможность замещения апатита кальцитом, морская вода была насыщена по CaCO_3 .

В конические колбы помещали по 2 г исследуемых фаз, к которым добавляли 200 мл карбонатных растворов или морской воды. В течение 2.5 мес. пробы интенсивно перемешивали, после чего отфильтровывали через запаренный плотный бумажный фильтр (согласно результатам кинетических экспериментов, постоянные концентрации фосфатов и значения pH устанавливались за 7–10 суток). В фильтрате и контрольных холостых опытах измеряли величину pH и карбонатную щелочность и определяли концентрации фосфатов и кальция.

Мобилизация рассеянного апатитового фосфора в процессе диагенеза

Для количественной характеристики воздействия растворенных карбонатов на апатитовые фазы была экспериментально изучена растворимость последних в растворах, имитирующих поровые воды осадков высокопродуктивных районов океана.

В экспериментах использовали синтезированную в лабораторных условиях суспензию гидроксилapatита, природный флюорит и современный океанский фосфорит.

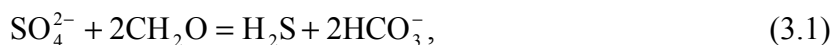
Суспензию гидроксилapatита готовили по следующему рецепту. К 300 мл нагретого до кипения раствора, содержащего 1.12 г NaOH и 1.87 г $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, при

интенсивном перемешивании медленно добавляли 300 мл также нагретого до кипения раствора, содержащего 2.22 г CaCl_2 . После охлаждения и отстаивания образовавшегося осадка прозрачный раствор аккуратно декантировали и заменяли эквивалентным количеством дистиллированной воды. Затем осадок перемешивали и после отстаивания проводили новую декантацию, продолжая эту процедуру до отрицательной качественной реакции на хлориды с азотнокислым серебром. Полученную суспензию переносили в мерную колбу объемом 1 л и доводили до метки дистиллированной водой. Концентрация гидроксилапатита в приготовленной таким образом суспензии составила 2 мг/мл, скорость седиментации не превышала 5 см/час. Рентгенограмма соответствовала кристаллической структуре гидроксилапатита.

Образец природного флюорита из месторождения Калангуй (Забайкалье) был растерт до тонкодисперсного состояния (размер зерен <20 мкм). До такой же степени дисперсности был растерт и современный океанский фосфорит из конкреции с шельфа Юго-Западной Африки, состав которого охарактеризован в табл. 3.2.

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 гидроксилапатита, концентрация которого после смешения с модельными растворами составила 50 мг/л; во второй серии перед введением такого же количества суспензии гидроксилапатита 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.

Для моделирования поровых вод океанских осадков был приготовлен раствор “S×2” с удвоенной по сравнению с нормальной морской водой концентрацией хлоридов ($\text{NaCl} - 49.02$, $\text{KCl} - 1.56$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 22.23$, $\text{CaCl}_2 - 2.36$ г/л), не содержащий сульфатов и карбонатов. В каждую из бутылок вносили по 184 мл этого раствора, чтобы после заполнения емкости концентрации указанных солей уменьшились до их содержания в морской воде с соленостью 35‰, и по 100 мл дистиллированной воды. Поскольку основным диагенетическим процессом, приводящим к увеличению карбонатной щелочности, является сульфатредукция



для соответствия составов модельных поровых растворов стехиометрии реакции сульфатредукции добавляли переменные количества (от 36.7 до 17.7 мл) 0.2894 М раствора Na_2SO_4 и при перемешивании 2.5–30 мл 0.367 М раствора NaHCO_3 , исходя из условия равенства суммы эквивалентных концентраций сульфатов и бикарбонатов

таковой в нормальной морской воде (60.3 мг-экв/л). Далее быстро вводили небольшие аликвоты (0–10 мл) 0.919 М HCl для создания повышенного парциального давления CO₂ и снижения величины pH в опытах до наблюдаемых в природе значений, оставшийся объем заполняли дистиллированной водой, и емкости герметично закрывали. В течение года пробы периодически перемешивали, после чего измеряли величину pH в отсутствии контакта растворов с атмосферным воздухом. Затем растворы отфильтровывали через мембранный фильтр 0.45 мкм и определяли в них общую щелочность (Alk_{общ}), а также концентрации кальция и фосфора. Величину карбонатной щелочности (Alk_{карб}) рассчитывали по разности общей и фосфатной щелочности. Фосфатную щелочность вычисляли по измеренным значениям общей концентрации фосфора (P_{мин}) и активности ионов водорода (a_{H⁺}):

$$\text{Alk}_p = [P_{\text{мин}}] \left(\frac{a_{\text{H}^+} + 2K'_2}{a_{\text{H}^+} + K'_2} \right), \quad (3.2)$$

где K'₂ – концентрационная константа второй степени диссоциации фосфорной кислоты, равная 1.25·10⁻⁶ при солености 34.8‰ и температуре 20°C, согласно [Atlas et al., 1976].

Поведение фтора при карбонатизации апатитовых фаз

Поскольку растворимость апатитов сильно зависит от концентрации фтора, было выполнено экспериментальное изучение поведения фосфора и фтора при взаимодействии современных океанских фосфоритов с карбонатсодержащими растворами – аналогами поровых вод осадков высокопродуктивных районов океана.

В экспериментах были использованы два образца океанских голоценовых фосфоритов (рыхлая и плотная конкреции) с шельфа Юго-Западной Африки из коллекции Г.Н. Батурина, химический состав которых приведен в табл. 3.3.

Таблица 3.3. Химический состав океанских фосфоритовых конкреций, %

[Батурин, 1978; Немлихер и др., 2004]

Образец	P ₂ O ₅	CaO	MgO	CO ₂	F
Рыхлая конкреция	23.85	35.92	1.70	5.52	2.25
Плотная конкреция	29.97	48.70	1.51	6.36	3.19

При приготовлении растворов, имитирующих поровые воды осадков высокопродуктивных районов океана, учитывалось, что основным фактором метаморфизации их солевого состава служит процесс сульфат-редукции, в ходе

которого осуществляется окисление органического вещества сульфатами, а большая часть образующегося сероводорода связывается в сульфидах железа:



В соответствии с реакцией (3.3), модельные поровые растворы готовили путем смешения искусственной морской воды удвоенной солености (70‰), не содержащей сульфаты и бикарбонаты, с разными объемами 0.0579 М Na₂SO₄ и 0.130 М NaHCO₃, которые в сумме были равны объему 70‰ морской воды. Для приготовления 70‰ морской воды без сульфатов и бикарбонатов на 1 л вносили 49.02 г NaCl, 1.56 г KCl, 2.36 г CaCl₂, 22.23 г MgCl₂·6H₂O и 2.74 мл 0.05 М NaF. Концентрация ионов HCO₃⁻ ≈ Alk_{карб} в модельных поровых растворах изменялась в диапазоне от 2.25 до ~34 мМ. Поскольку величина pH зависит от концентрации бикарбонат-ионов, в закрытые емкости, в которых проводили эксперименты, добавляли небольшие аликвоты 1 М HCl: 0.075 мл на 1 мМ NaHCO₃. В результате происходило образование CO₂, и pH стабилизировался благодаря действию углекислотно-бикарбонатного буфера.

В пластиковые емкости объемом 330 мл вносили по 4 г растертых до пудры образцов фосфоритов, добавляли по 200 мл одного из модельных поровых растворов и небольшие аликвоты (0.03–0.5 мл) 1 М HCl, сразу после чего емкости герметично закрывали. Одновременно были поставлены холостые опыты с теми же растворами, но без фосфоритов. В течение 3 недель плотно закрытые пробы ежедневно по 8–10 часов перемешивали на шейкере и еще 6 суток выдерживали без перемешивания, затем в отсутствие контакта с воздухом в них измеряли величину pH и отфильтровывали растворы через мембранный фильтр с размером пор 0.22 мкм. В фильтрате определяли содержание фторидов, фосфатов, кальция и величину карбонатной щелочности.

Сопоставление условий проведения экспериментов по выяснению механизма образования современных океанских фосфоритов представлено в табл. 3.4.

3.4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.4.1. Растворимость фосфатизированных пород

Поскольку гипотеза низкотемпературного фосфатного метасоматоза пород океанского дна под воздействием морской воды базируется в основном на данных геологических исследований, Г.Н. Батуриным и А.В. Савенко [2002] были выполнены специальные эксперименты по определению растворимости фосфатизированных пород в морской воде и моделированию фосфатизации CaCO₃.

Таблица 3.4. Условия проведения экспериментов по выяснению механизма образования современных океанских фосфоритов (NSW – морская вода с соленостью 35‰)

Эксперимент	Твердая фаза (<i>m</i>)	Жидкая фаза (<i>V</i>)	<i>m/V</i>	<i>T</i> , °C	Длительность
Взаимодействие гидроксиллапатита с морской водой	Гидроксиллапатит	NSW, [F] = 68–475 мкМ, Alk = 2.4–8.0 мг-экв/л	1 : 1000	22±1	36 суток
Взаимодействие фосфатизированных пород и морских фосфоритов с морской водой	Фосфатизированные породы, фосфориты	NSW	1 : 100	5.5 и 17.5	2–18 мес.
Фосфатизация карбоната кальция	Кальцит	NSW и NSW без Mg, [HPO ₄] = 4–100 мкМ	1 : 50, 1 : 100	22±1	2 мес.
Соосаждение фосфатов с CaCO ₃	Кальцит, арагонит	NSW, [HPO ₄] = 3–9 мкМ	–	22±1	3–4 суток
Сорбция фосфатов на CaCO ₃	Кальцит, арагонит	NSW, [HPO ₄] = 2–5 мкМ	1 : 100 – 1 : 1000	22±1	2 мес.
Растворимость апатитовых фаз в разбавленных растворах NaNO ₃ –NaHCO ₃ –Na ₂ CO ₃ и NSW	Гидроксиллапатит, фторапатит, фторкарбонатлапатит	Разбавленные растворы Na(NO ₃ , HCO ₃ , CO ₃), NSW	1 : 100	22±1	2.5 мес.
Растворимость апатитовых фаз в поровых водах с повышенной карбонатной щелочностью	Фторкарбонатлапатит, гидроксиллапатит, CaF ₂	Растворы – аналоги поровых вод	~1 : 100	22±1	1 год
Влияние карбонатной щелочности на выделение (поглощение) фтора фторкарбонат-апатитом	Фторкарбонатлапатит	Растворы – аналоги поровых вод	1 : 100	22±1	27 суток

Таблица 3.5. Растворимость фосфатизированных пород океана в морской воде

Образец	Район отбора проб	Содержание P_2O_5 в образце, %	T , °C	pH	$[P_{мин}]$, мкМ
Фосфатизированный известняк	Подводные горы Мид Пасифик	17.17	17.5	7.86	3.00
			17.5	7.89	3.10
			17.5	7.92	3.13
			17.5	7.95	3.29
			5.5	7.84	3.29
То же	То же	19.30	17.5	7.91	1.77
			17.5	7.92	2.00
			17.5	7.97	2.13
			17.5	8.04	2.06
			5.5	7.83	2.19
«	«	29.25	17.5	7.92	2.52
			5.5	7.82	2.71
«	«	31.60	17.5	7.83	2.03
			5.5	7.85	2.29
Слабо фосфатизированный известняк	«	7.56	17.5	7.80	2.13
			5.5	7.85	1.90
Галька фосфатизированного известняка	«	27.90	17.5	7.89	2.52
			5.5	7.88	2.87
Фосфатизированная порода из ядра Fe-Mn конкреции	«	14.11	17.5	7.88	3.84
			5.5	7.84	3.35
Слабо фосфатизированная глубоководная глина	Северная котловина Тихого океана	5.20	17.5	7.80	2.19
			5.5	7.86	1.65
Фосфатизированный базальт	Северная тропическая часть Тихого океана	8.63	17.5	7.88	1.45
			5.5	7.80	1.26

Результаты экспериментов по изучению растворимости фосфатизированных пород (табл. 3.5) показали, что равновесное по отношению к твердой фазе содержание растворенного минерального фосфора в морской воде находится в пределах от 1.26 до 3.84 мкМ. Наиболее низкая растворимость (1.26–1.45 и 1.65–2.19 мкМ) характерна для образцов фосфатизированного базальта из северной тропической части Тихого океана и глубоководной глины из Северной котловины Тихого океана. Растворимость фосфатизированных известняков и образца фосфатизированной породы из ядра

железомарганцевой конкреции с подводных гор Мид Пасифик в целом несколько выше и составляет 1.77–3.84 мкМ.

Полученные данные о растворимости фосфатизированных пород океана согласуются с результатами других определений растворимости природных фосфатов различного состава и возраста в морской воде [Roberson, 1966; Смирнов, 1972; Atlas, Rytcowicz, 1977; Савенко, 1978; Батурин, Савенко, 1980, 1985; Gulbrandsen et al., 1984; Jahnke, 1984]. Этот вывод иллюстрирует рис. 3.1, на котором видно, что поле значений растворимости фосфатизированных пород находится внутри гораздо более обширного поля концентраций растворенного минерального фосфора в поровых водах морских и океанских осадков.

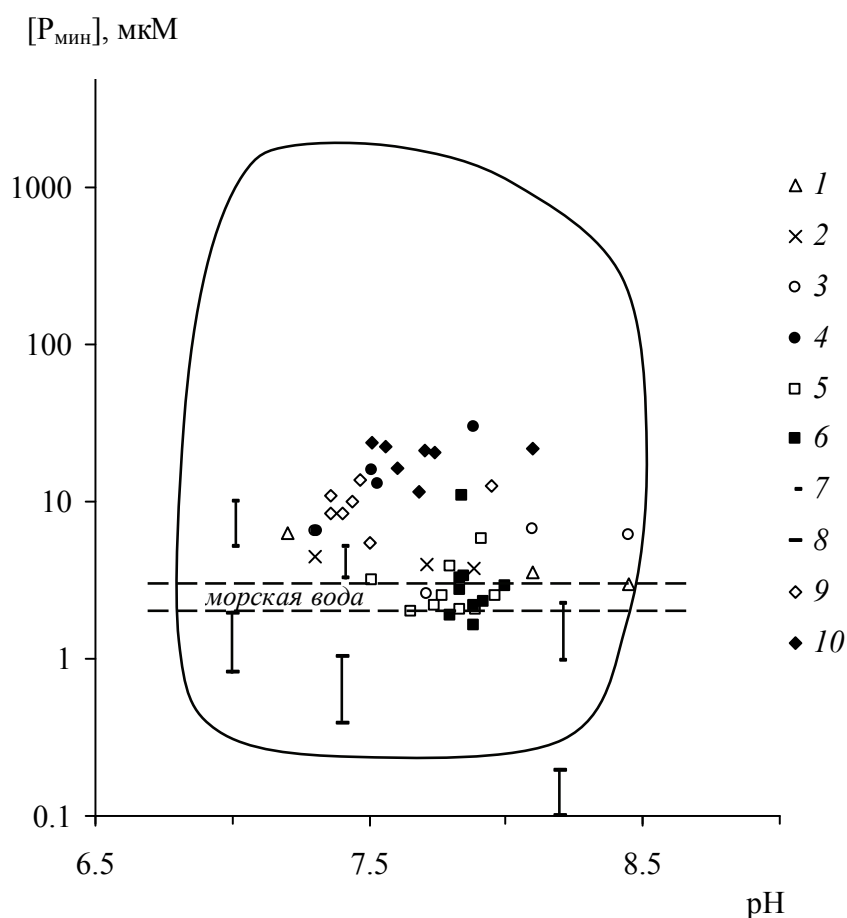


Рис. 3.1. Растворимость фосфоритов и фосфатизированных пород в морской воде

1, 2 – хибинский апатит и егорьевский фосфорит при 20°C [Савенко, 1978]; 3, 4 – фосфатизированные известняки и фосфоритовые конкреции океана при 20 и 4°C [Батурин, Савенко, 1985]; 5, 6 – фосфатизированные известняки, глина, базальт и фосфоритовые конкреции океана при 17.5 и 5.5°C [Батурин, Савенко, 2002]; 7, 8 – морские и континентальные фосфориты [Atlas, Rytcowicz, 1977]; 9, 10 – современные морские фосфоритовые конкреции и фосфатизированные копролиты при 20 и 4°C [Батурин, Савенко, 1985]

Пунктиром показан диапазон концентраций $P_{\text{мин}}$ в глубинной морской воде; сплошной линией – граница поля концентраций $P_{\text{мин}}$ в поровых водах морских и океанских осадков [Савенко, 1990]

Таким образом, растворимость 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 для выпадения твердой фазы необходимо наличие состояния пересыщения, которое должно быть тем больше, чем меньше ее растворимость [Савенко, 1987]. Поэтому если фосфатный метасоматоз все же имеет место, то более благоприятные условия для него создаются в ходе диагенеза донных отложений, поровые воды которых обычно содержат в 10–20 раз больше растворенных фосфатов.

3.4.2. Фосфатизация карбоната кальция

3.4.2.1. Фосфатизация карбоната кальция в нормальной и безмагниевой морской воде

Выводы предшествующих работ по моделированию фосфатизации карбоната кальция [Ames, 1959] неоднократно ставились под сомнение, поскольку условия проведения экспериментов не соответствовали таковым в среде океанского фосфоритообразования. Наши эксперименты [Savenko, 2001; Батулин, Савенко, 2002] частично восполняют этот пробел.

Согласно полученным данным (табл. 3.6), зависимость между исходной концентрацией растворенных фосфатов и величиной удаления фосфора из раствора при взаимодействии CaCO_3 с нормальной и безмагниевой морской водой имеет принципиальное различие.

В нормальной морской воде удаление растворенных фосфатов достигало предельного значения при исходной концентрации фосфора ~30 мкМ и в области более высоких концентраций оставалось практически неизменным, асимптотически приближаясь к постоянной величине, различной для разных массовых отношений твердая фаза : раствор (рис. 3.2а). Такая форма зависимости характерна для типичной адсорбционной изотермы и определенно свидетельствует об отсутствии осаждения фосфатов кальция в виде самостоятельной твердой фазы.

В безмагниевой морской воде, напротив, наблюдалось резкое увеличение интенсивности удаления фосфатов из раствора при исходном содержании фосфора

выше 30 мкМ (рис. 3.2б), причем равновесная концентрация растворенных фосфатов в этой области оставалась примерно постоянной и равной 20–30 мкМ, что соответствует состоянию насыщения раствора относительно твердой фазы фосфатов кальция.

Таблица 3.6. Взаимодействие карбоната кальция с морской водой, содержащей разные количества растворенных фосфатов

Навеска CaCO ₃ , г/л	Концентрация фосфора в растворе, мкМ			% удаления фосфора из раствора	рН
	исходная	равновесная	–Δ[P]		
Нормальная морская вода					
10	4.00	2.50	1.50	37.5	7.82
«	6.00	4.19	1.81	30.2	7.78
«	10.0	7.54	2.46	24.6	7.82
«	20.0	16.1	3.90	19.5	7.79
«	30.0	25.4	4.60	15.3	7.83
«	50.0	45.1	4.90	9.8	7.69
«	100	94.6	5.40	5.4	7.65
20	4.00	1.40	2.60	65.0	7.87
«	6.00	2.86	3.14	52.3	7.88
«	10.0	6.14	3.86	38.6	7.84
«	20.0	13.8	6.20	31.0	7.73
«	30.0	22.3	7.70	25.7	7.81
«	50.0	41.7	8.30	16.6	7.72
«	100	90.9	9.10	9.1	7.70
Безмагниева морская вода					
10	4.00	2.20	1.80	45.0	7.60
«	6.00	3.96	2.04	34.0	7.66
«	10.0	7.48	2.52	25.2	7.65
«	20.0	16.3	3.70	18.5	7.66
«	30.0	25.8	4.20	14.0	7.71
«	50.0	37.4	12.6	25.2	7.69
«	100	24.0	76.0	76.0	7.63
20	4.00	0.76	3.24	81.0	7.59
«	6.00	2.42	3.58	59.7	7.66
«	10.0	5.52	4.48	44.8	7.65
«	20.0	14.2	5.80	29.0	7.70
«	30.0	23.2	6.80	22.7	7.65
«	50.0	30.9	19.1	38.2	7.69
«	100	19.1	80.9	80.9	7.63

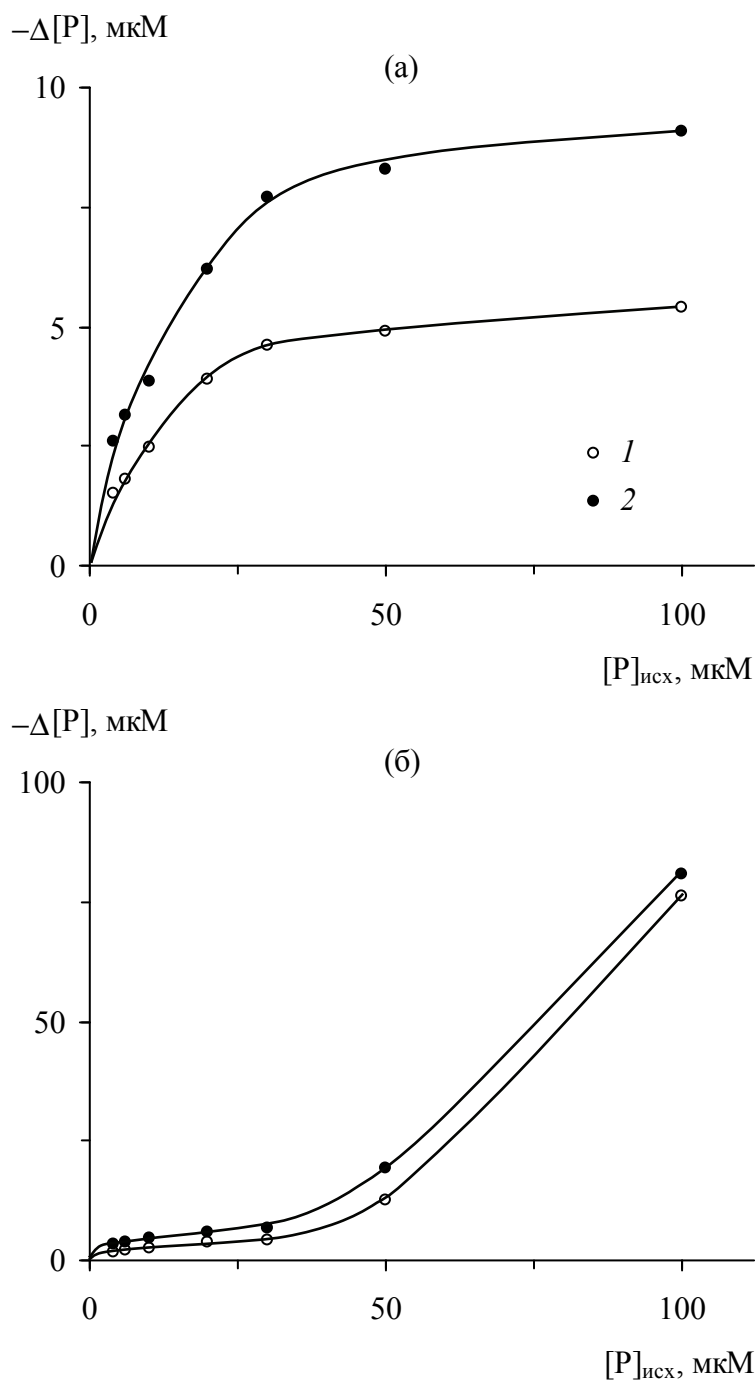


Рис. 3.2. Зависимость между исходной концентрацией растворенных фосфатов и величиной удаления фосфора из раствора при взаимодействии CaCO_3 с нормальной (а) и безмагниевого (б) морской водой

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

В итоге, в присутствии ионов магния растворенные фосфаты могут сорбироваться на карбонате кальция, не образуя собственной фазы вплоть до концентраций свыше 100 μM . При взаимодействии CaCO_3 с безмагниевого морской водой образование собственной фазы фосфатов кальция начинается при содержании растворенного фосфора 30–40 μM . Полученные результаты согласуются с данными экспериментальных

исследований [Nathan, Lucas, 1976; Van Cappellen, Berner, 1991; Jarvis et al., 1994; Голубев, Савенко, 1999], в которых отмечалось сильное ингибирующее влияние магния на процесс образования и последующей трансформации свежесоздаваемых фосфатов кальция.

Магний лишь замедляет процесс осаждения фосфатов кальция и соответственно увеличивает исходную концентрацию растворенного фосфора, при которой образование твердой фазы происходит достаточно быстро. Поэтому эксперименты с безмагниевой морской водой можно соотнести с природными процессами большой длительности. Иными словами, в любом случае метасоматическое замещение CaCO_3 должно начинаться при концентрациях растворенных фосфатов порядка 30–40 мкМ, т.е. взаимодействие придонных вод с карбонатными илами не должно сопровождаться явлениями фосфатизации.

Предположение о метасоматическом образовании фосфоритов в результате длительного контакта карбонатных осадков с придонной морской водой не подтверждается и данными натурных наблюдений. Например, известняки на подводных горах Мид Пасифик в Тихом океане фосфатизированы крайне неравномерно, и этот процесс протекал в условиях мелководной стадии в истории подводных гор, во время которой осуществлялось накопление биогенных осадков, обогащенных фосфором. После погружения подводных гор, начавшегося в поздне меловой период, на них сохранились выходы известковых пород, не затронутых фосфатизацией, несмотря на контакт с морской водой в течение 60 млн лет [Гайоты..., 1995].

3.4.2.2. Соосаждение фосфатов с карбонатом кальция

Один из нерешенных вопросов в проблеме фосфатизации известковых осадков связан с соосаждением фосфора с карбонатом кальция. В морской воде образование карбоната кальция идет в бедной фосфатами эвфотической зоне при низком исходном отношении P/Ca. Предполагается, что это приводит к незначительному содержанию фосфора в карбонатных осадках. Однако образование карбоната кальция на стадии диагенеза может происходить при концентрациях фосфатов, намного превышающих их содержание в водах эвфотического слоя.

Высокая карбонатная щелочность поровых растворов в осадочных толщах высокопродуктивных районов океана позволяет предположить образование диагенетического карбоната кальция, с которым может соосаждаться некоторое количество растворенного фосфора. Косвенным подтверждением этого могут служить

данные по составу поровых растворов осадков шельфа Юго-Западной Африки (табл. 3.7), где после достижения максимума на глубине 40–65 см наблюдалось снижение концентрации фосфора параллельно с уменьшением содержания кальция и менее выраженным снижением щелочности. Возможно, при значительном количестве фосфора, сосажденного с CaCO_3 , эта форма служит исходной фазой для образования диагенетических апатитов.

Таблица 3.7. Химический состав поровых растворов осадков шельфа Юго-Западной Африки [Шишкина и др., 1977]

Компонент	Размерность концентрации	Глубина, см				
		0*	5–15	40–65	70–90	100–124
Cl^-	мг-экв/л	546	548	552	557	565
SO_4^{2-}	«	56.5	41.6	11.0	8.2	6.4
Alk	«	2.38	17.4	41.6	44.8	36.4
Na^+	«	468	469	469	481	482
K^+	«	10.2	11.9	13.5	14.2	14.0
NH_4^+	«	–	1.18	2.51	2.47	3.58
Mg^{2+}	«	107	104	110	103	102
Ca^{2+}	«	20.6	20.7	9.6	9.5	5.4
P	мкМ	3.0	96.4	150	126	62.6

* Среднее содержание в глубинных водах океана [Попов и др., 1979].

Поскольку данные о сосаждении фосфора с CaCO_3 в условиях поровых растворов донных отложений морей и океанов практически отсутствуют, большое значение имеет количественная характеристика протекания этого процесса в морской воде с повышенными величинами карбонатной щелочности.

Результаты экспериментов [Савенко, 1998а], представленные в табл. 3.8, показали существование линейной зависимости между содержанием фосфора в осадке и его исходной концентрацией в растворе (рис. 3.3). С увеличением исходной концентрации фосфатов возрастает их накопление в твердой фазе, которое тем больше, чем меньше исходная карбонатная щелочность: максимальное содержание фосфора в CaCO_3 (0.71%) отмечено при его исходной концентрации 9 мкМ и щелочности 6 мг-экв/л; минимальное (0.044%) – при концентрации фосфатов 3 мкМ и щелочности 12 мг-экв/л.

Полученные данные удовлетворительно описываются логарифмической зависимостью

$$\ln \frac{[P]}{[P]_{\text{исх}}} = 3.54 \ln \frac{\text{Alk}}{\text{Alk}_{\text{исх}}} - 0.21, \quad r = 0.95, \quad (3.4)$$

сходной с уравнением Дернера–Госкинса (1.38) для соосаждения примеси, но содержащей в отличие от него свободный член (рис. 3.4).

Таблица 3.8. Соосаждение фосфатов с CaCO₃ из морской воды с повышенной карбонатной щелочностью

Концентрации в растворе						pH	Содержание P в CaCO ₃ , мас.%
P, мкМ			Alk, мг-экв/л				
исходная	равновес.	–Δ[P]	исходная	равновес.	–ΔAlk		
3.02	1.57	1.45	6.00	5.60	0.40	8.02	0.22
«	0.89	2.13	9.00	6.70	2.30	7.53	0.057
«	0.76	2.26	12.0	8.85	3.15	7.55	0.044
5.96	4.44	1.52	6.00	5.80	0.20	8.29	0.47
«	1.80	4.16	9.00	7.00	2.00	7.76	0.13
«	1.52	4.44	12.00	8.90	3.10	7.48	0.089
9.01	7.30	1.71	6.00	5.85	0.15	8.20	0.71
«	3.95	5.06	9.00	7.10	1.90	8.06	0.17
«	3.21	5.80	12.0	9.20	2.80	7.71	0.13

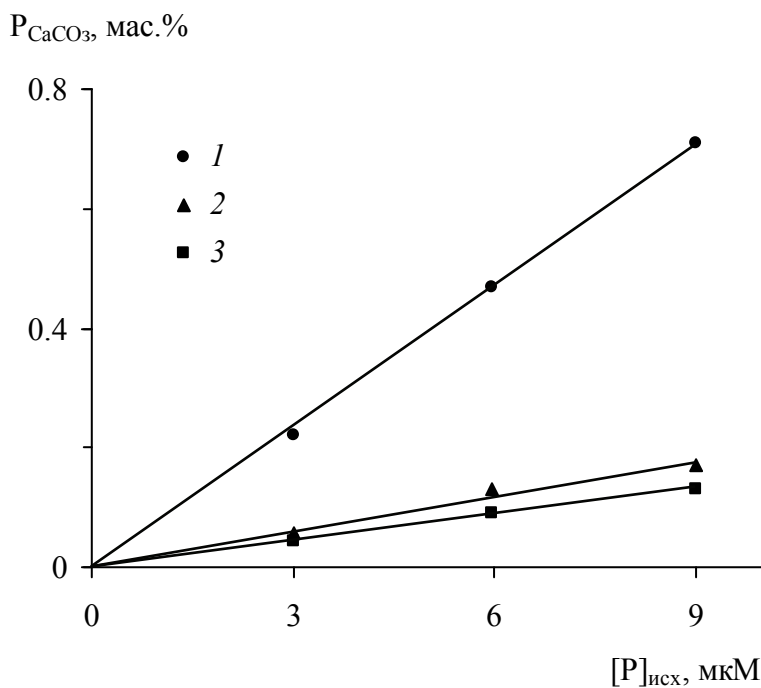


Рис. 3.3. Зависимость содержания фосфора в осадке CaCO₃ от его исходной концентрации в морской воде

Здесь и на рис. 3.4 исходная карбонатная щелочность: 1 – 6 мг-экв/л, 2 – 9 мг-экв/л, 3 – 12 мг-экв/л

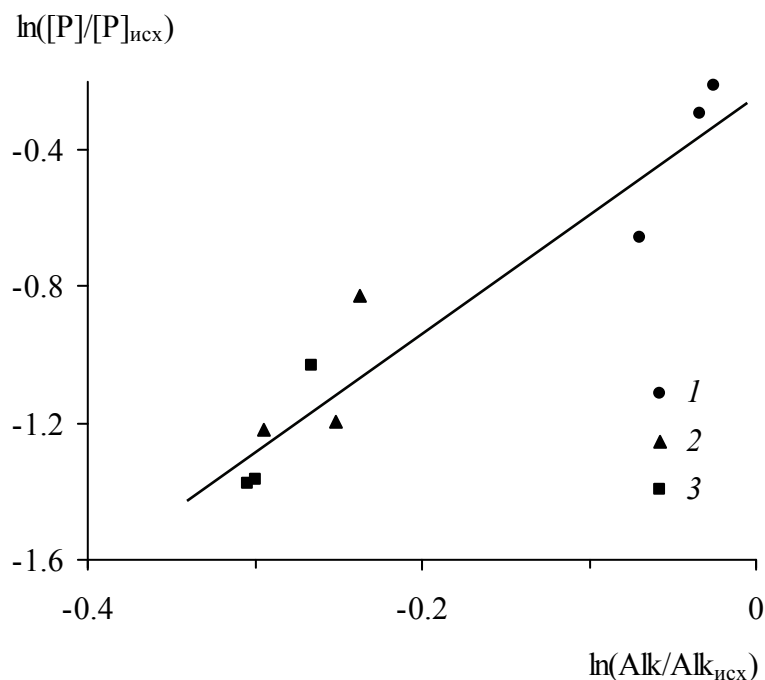


Рис. 3.4. Аппроксимация экспериментальных данных по сосаждению фосфатов с CaCO_3 из морской воды по уравнению Дернера–Госкинса (1.38)

Пренебрежение свободным членом при расчетах по уравнению (3.4) приводит к завышению отношения $[P]/[P]_{\text{исх}}$ на 23%, что не является принципиально значимым расхождением. Поэтому, пренебрегая свободным членом, в соответствии с уравнением Дернера–Госкинса (1.38) из (3.4) можно получить выражение для производной:

$$x_p = -\frac{d[P]}{dm_{\text{CaCO}_3}} = \frac{d[P]}{0.5d\text{Alk}} = 3.54 \frac{[P]}{\text{Alk}}, \quad (3.5)$$

где x_p – мольное отношение P и CaCO_3 в осадке карбоната кальция; m_{CaCO_3} – количество молей карбоната кальция в 1 л раствора, причем $dm_{\text{CaCO}_3} = -(1/2)d\text{Alk}$ при выражении Alk в г-экв/л. Если принять, что карбонатной щелочности поровых растворов 17 и 42 мг-экв/л соответствуют концентрации растворенного минерального фосфора ~100 и 150 мкМ (табл. 3.7), то, согласно (3.5), величина x_p в карбонате кальция, выпадающем при этих условиях, составляет 0.020 и 0.013, или 0.62 и 0.40% в пересчете на массовое содержание фосфора.

Несмотря на то, что имеющиеся литературные данные по сосаждению фосфатов с CaCO_3 получены в условиях, которые существенно отличаются от таковых в наших экспериментах, интересно их сравнить.

По данным [Okumura et al., 1983a], при осаждении CaCO_3 из растворов с концентрацией фосфатов 4.8 мкМ массовое содержание фосфора в кальците было равным 0.075%, а в арагоните немного выше – 0.10%.

В экспериментах с пресноводными микрокосмами Т.П. Марфи с соавторами [Murphy et al., 1983] установили, что при одинаковой биомассе и продукции фитопланктона в присутствии нитратов происходит сильное снижение щелочности и концентрации фосфатов. Авторы допустили, что различия концентраций фосфора в контрольном опыте и в опыте с добавкой нитратов связаны исключительно с соосаждением фосфора с CaCO_3 , и оценили содержание фосфора в образовавшемся CaCO_3 по разности концентраций фосфатов и значений щелочности. Так, в один из дней, когда биомасса и первичная продукция в обоих опытах были наиболее близки, расчетное количество выпавшего CaCO_3 составило 44 мг/л, а снижение содержания растворенного фосфора – 4.5 мкМ (0.14 мг P/л), что привело к концентрации фосфора в CaCO_3 , равной 0.32 мас. %.

В работе [Otsuki, Wetzel, 1972] изучали соосаждение фосфора с CaCO_3 в воде оз. Лоуренс с повышенной карбонатной щелочностью, значительным содержанием кальция и высоким рН. Пересыщение по CaCO_3 создавали введением аликвот 0.1 М раствора карбоната натрия и гидроксида натрия. Эффективность соосаждения фосфатов оценивали по снижению концентрации радиоактивной метки ^{32}P в фильтрате. Для температуры 25°C авторы представили график изменения концентрации растворенного кальция в зависимости от величины рН и таблицу, в которой рассчитан процент выведения ^{32}P в этих условиях. Используя эти данные, мы оценили массовое содержание фосфора в осадке CaCO_3 при разных значениях рН: 0.05% при рН = 9.0, 0.20% при рН = 9.5 и 0.34% при рН = 10.0.

Несколько иные результаты были получены М. Ишикава и М. Ичикунни [Ishikawa, Ichikuni, 1981], которые моделировали процесс соосаждения путем смешения растворов карбоната натрия и хлорида кальция. Они установили снижение коэффициента пропорциональности между количеством удаляемого из раствора фосфора и величиной рН с 0.140 до 0.053 при повышении последней с 8.5 до 9.6. Например, при исходной концентрации фосфатов 10 мкМ содержание фосфора в CaCO_3 составило 0.093% при рН = 8.5 и 0.031% при рН = 9.6. Снижение соответствующего коэффициента пропорциональности в 1.3–1.6 раза при увеличении рН с 9.9 до ~11 также было обнаружено в экспериментах [Савенко, 2000a] по соосаждению фосфора с карбонатом кальция из воды Можайского водохранилища при интенсивном фотосинтезе. При увеличении исходной концентрации растворенного минерального фосфора с 1.6 до 9.7 мкМ содержание фосфора в CaCO_3 возрастало с 0.11–0.13 до 0.6–0.8 мас. %.

Результаты экспериментального моделирования соосаждения растворенного минерального фосфора с карбонатом кальция как в морской воде, так и в пресных

водах показывают, что в зависимости от условий среды содержание фосфора в CaCO_3 может сильно варьироваться и при высоких концентрациях фосфатов в растворе (10–20 мкМ) приближается к 1 мас. %.

3.4.2.3. Сорбция фосфатов на карбонате кальция

Поскольку замещение одной твердой фазы другой – очень длительный процесс, для доступных в экспериментальных исследованиях интервалов времени протекание реакции, как правило, ограничивается образованием только новой поверхностной фазы, т.е. адсорбцией. Поэтому экспериментальные данные по сорбции фосфатов на CaCO_3 [Савенко, 2001d] можно использовать для анализа процесса метасоматической фосфатизации карбонатных осадков.

Таблица 3.9. Сорбция фосфатов на кальците и арагоните из морской воды

Навеска CaCO_3 , г/л	Концентрация фосфора в растворе, мкМ			Удельная сорбция Γ_p , мкмоль/г	рН
	исходная	равновесная	$-\Delta[\text{P}_{\text{мин}}]$		
Кальцит					
1.0	1.99	1.72	0.27	0.270	7.85
4.0	«	1.25	0.74	0.185	7.80
7.0	«	1.11	0.88	0.126	7.73
10	«	1.01	0.98	0.098	7.66
1.0	2.90	2.56	0.34	0.340	7.91
4.0	«	2.13	0.77	0.192	7.81
7.0	«	1.78	1.12	0.160	7.72
10	«	1.67	1.23	0.123	7.69
1.0	5.02	4.58	0.44	0.440	7.92
4.0	«	3.94	1.08	0.270	7.85
7.0	«	3.33	1.69	0.241	7.77
10	«	3.11	1.91	0.191	7.73
Арагонит					
1.0	1.99	1.60	0.39	0.390	7.84
4.0	«	0.99	1.00	0.250	7.75
7.0	«	0.77	1.22	0.174	7.72
10	«	0.59	1.40	0.140	7.71
1.0	2.90	2.41	0.49	0.490	7.87
4.0	«	1.67	1.23	0.308	7.78
7.0	«	1.41	1.49	0.213	7.74
10	«	1.12	1.78	0.178	7.72
1.0	5.02	4.38	0.64	0.640	7.90
4.0	«	3.33	1.69	0.422	7.82
7.0	«	2.44	2.58	0.368	7.77
10	«	2.22	2.80	0.280	7.74

Как показали результаты наших экспериментов (табл. 3.9), между величиной pH морской воды и массой навески CaCO_3 (m_{CaCO_3} , г/л) наблюдается устойчивая связь (рис. 3.5), которая не зависит от концентрации растворенных фосфатов и описывается единым для кальцита и арагонита уравнением:

$$\text{pH} = 7.89 - 0.0193 m_{\text{CaCO}_3}, \quad r = -0.91. \quad (3.6)$$

С учетом (3.6) удельная сорбция фосфора на карбонате кальция (Γ_p , моль P/г CaCO_3) является функцией двух переменных – равновесной концентрации фосфатов в морской воде ($[\text{P}_{\text{мин}}]$, М) и величины pH (рис. 3.6):

$$\lg \Gamma_p = A + 0.5 \lg [\text{P}_{\text{мин}}] + \text{pH}, \quad r = 0.95, \quad (3.7)$$

где A – постоянный параметр, равный -11.93 для кальцита и -11.72 для арагонита. Зависимость (3.7) соответствует уравнению изотермы сорбции Фрейндлиха

$$\Gamma_p = k [\text{P}_{\text{мин}}]^n, \quad (3.8)$$

в котором параметр $n = 0.5$, а величина k определяется pH морской воды:

$$k = 10^{A + \text{pH}}, \quad (3.9)$$

где A – константа из уравнения (3.7).

При типичных для поровых растворов осадков высокопродуктивных районов океана значениях $[\text{P}_{\text{мин}}] = 100$ мкМ и $\text{pH} = 7.7$ расчет по (3.8) дает величину удельной сорбции фосфора на CaCO_3 $\Gamma_p = 0.77 \pm 0.18$ мкмоль/г, или 1.8 ± 0.5 мкмоль/м² при удельной поверхности использованных образцов кальцита и арагонита $s = 0.44 \pm 0.01$ м²/г. Максимальная поверхность единицы количества твердой фазы может быть определена по данным о размерах ее первичных зародышей, образующихся в растворах. Радиус R таких зародышей равен ~ 1 нм [Хамский, 1979], что позволяет по известному мольному объему твердой фазы V_m рассчитать максимальную площадь поверхности s_{max} :

$$s_{\text{max}} = \frac{V_m 4\pi R^2}{(4/3)\pi R^3} = \frac{3V_m}{R}. \quad (3.10)$$

Мольные объемы кальцита и арагонита различаются незначительно, поэтому можно принять V_m для CaCO_3 равным 35 см³/моль. Тогда, считая $R = 1 \cdot 10^{-7}$ см, получим $s_{\text{max}} = 105 \cdot 10^7$ см²/моль CaCO_3 , или 1050 м²/г CaCO_3 . Согласно приведенной выше оценке, удельная сорбция фосфора Γ_p при $[\text{P}_{\text{мин}}] = 100$ мкМ и $\text{pH} = 7.7$ составляет 1.8 мкмоль/м², что соответствует 1890 мкмоль/г CaCO_3 , или 5.8% в пересчете на массовое содержание фосфора. Очевидно, что последняя величина характеризует максимальное содержание фосфора в диагенетическом карбонате кальция, которое, как и должно быть, в

несколько раз превышает оценку содержания фосфора в CaCO_3 по данным экспериментального моделирования его соосаждения с этой фазой из морской воды.

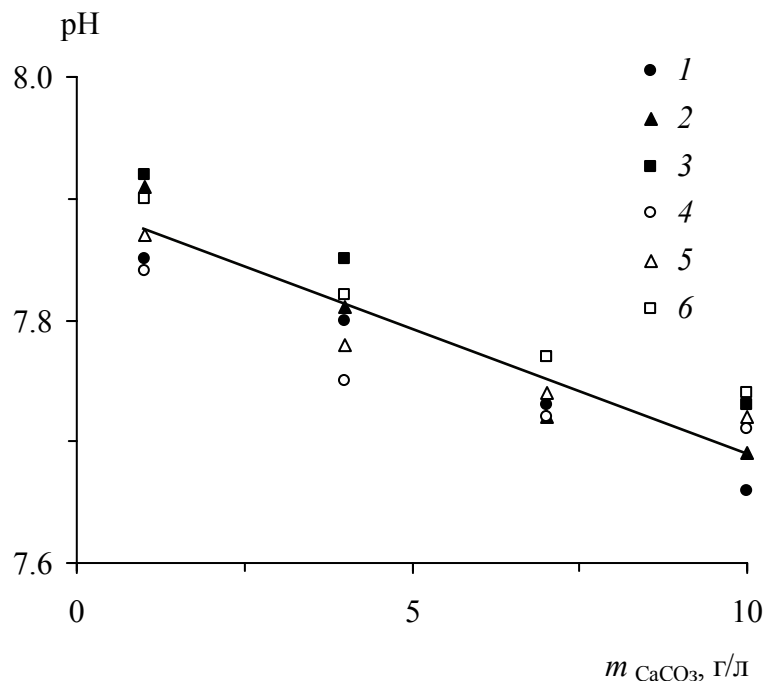


Рис. 3.5. Зависимость величины pH морской воды от массы навески CaCO_3 .
Здесь и на рис. 3.6: 1–3 – кальцит, исходное содержание $P_{\text{мин}} = 2.0, 2.9$ и 5.0 мкМ;
4–6 – арагонит, исходное содержание $P_{\text{мин}} = 2.0, 2.9$ и 5.0 мкМ

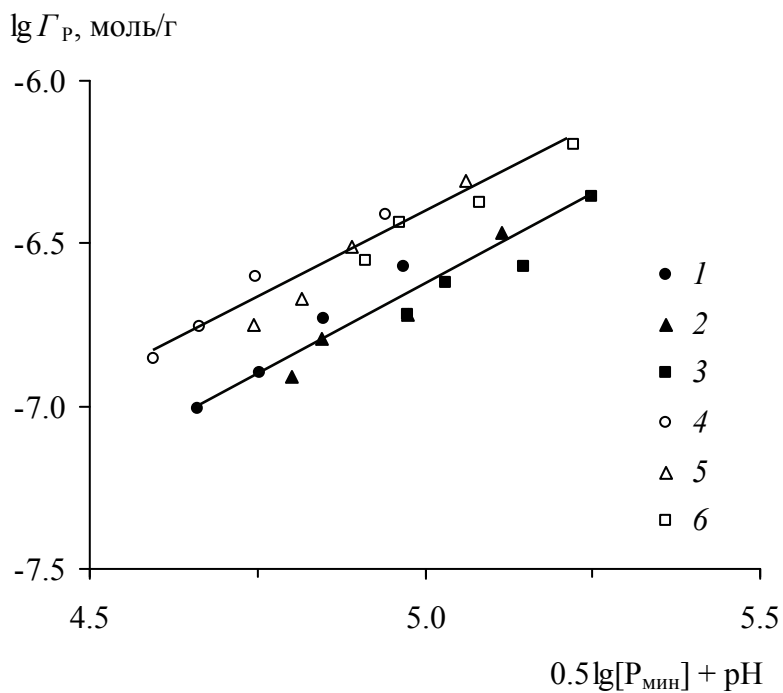


Рис. 3.6. Зависимость удельной сорбции минерального фосфора на карбонате кальция от его равновесной концентрации в морской воде и величины pH

Таким образом, процесс соосаждения фосфора с CaCO_3 может быть одним из важных факторов, определяющих его концентрацию в поровых растворах морских и океанских осадков. В планктоне и свежем органическом детрите, поступающих на дно в мелководных высокопродуктивных районах океана, атомное отношение $\text{P} : \text{C}_{\text{орг}} \approx 0.01$ и в процессе деструкции оно в несколько раз уменьшается [Савенко, Савенко, 2007]. Если весь органический углерод в ходе диагенеза будет переведен в карбонат кальция, то последний способен связать если не весь, то, по крайней мере, большую часть фосфора, содержавшегося в составе исходного органического детрита. Это позволяет рассматривать образование диагенетических карбонатов кальция как процесс, препятствующий концентрированию фосфора в форме апатитовых фаз.

3.4.3. Химическая трансформация биогенного апатита

Многие морские организмы, обладая концентрационными функциями, могут выделять различные твердые фазы в условиях недосыщения водной среды. В частности, если для хемогенного образования фосфатов кальция в морской воде необходимы концентрации растворенного фосфора порядка 300–1000 мкМ, то биогенный гидроксилapatит, входящий в состав костной ткани и чешуи рыб [Батурин, 1978, 2004; Nemliher et al., 1997], образуется даже при очень низких концентрациях фосфатов (0.0*n*–0.*n* мкМ) и может быть протофазой океанских фосфоритов. Нами изучалась устойчивость и химическая трансформация гидроксилapatита в морской воде [Савенко 1998z].

Эксперименты, результаты которых представлены в табл. 3.10, показали, что в процессе взаимодействия гидроксилapatита с морской водой с течением времени происходит накопление фтора в твердой фазе, о чем свидетельствует снижение его концентрации в растворе. Наиболее интенсивное удаление растворенных фторидов отмечалось в начале эксперимента; затем снижение концентрации фтора постепенно замедлялось и к 36 суткам практически полностью прекращалось. Концентрация растворенных фосфатов с течением времени возрастала.

Допустив, что скорость изменения концентраций растворенных компонентов (dC/dt) пропорциональна массе гидроксилapatита (m) в единице объема раствора (V) и разности текущей (C) и равновесной ($C_{\text{равн}}$) концентраций, при постоянстве m и V получим кинетическое уравнение вида

$$-\frac{dC}{dt} = k \frac{m}{V} (C - C_{\text{равн}}), \quad (3.11)$$

где k – коэффициент пропорциональности. Интегрирование (3.11) при условии, что $C = C_{\text{исх}}$ при $t = 0$, где $C_{\text{исх}}$ – исходная концентрация, приводит к зависимости между текущей, исходной и равновесной концентрациями растворенного компонента:

$$\ln \left| \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}}}{C - C_{\text{равн}}} \right| = k \frac{m}{V} t. \quad (3.12)$$

Результаты расчетов равновесных концентраций растворенного минерального фосфора, фтора и величины рН по уравнению (3.12), показанные в табл. 3.10, не сильно отличаются от значений, измеренных через 36 суток после начала экспозиции опытов, что указывает на достижение почти полностью равновесного состояния. При этом установлена закономерная связь равновесных концентраций растворенных фосфатов и фторидов: увеличение содержания фтора сопровождается снижением концентрации фосфора. Так, при $\text{pH} = 7.87 \pm 0.02$ возрастание концентрации фтора с 5.8 до 165 мкМ приводит к уменьшению концентрации фосфора с 5.2 до 3.6 мкМ; при $\text{pH} = 8.15 \pm 0.05$ увеличение концентрации фтора с 5.8 до 190 мкМ вызывает снижение концентрации фосфора с 6.7 до 4.0 мкМ. Эти данные подтверждают сделанные на основании натуральных наблюдений выводы о значительно меньшей устойчивости гидроксилapatита в среде океанского фосфоритообразования по сравнению с фтор- и фторкарбонатапатитом, что обуславливает постепенный переход биогенных фосфатов с низким содержанием фтора в более устойчивые фторсодержащие апатитовые фазы.

При фиксированной равновесной концентрации фторидов содержание растворенного минерального фосфора возрастает с увеличением карбонатной щелочности (рис. 3.7). Например, при концентрации фтора 30 мкМ и карбонатной щелочности ~ 2.0 мг-экв/л содержание фосфатов в растворе составляет 4.6 мкМ, тогда как при щелочности ~ 6.7 мг-экв/л оно достигает 5.7 мкМ. Этот факт согласуется с результатами других экспериментов [Смирнов, 1972; Батулин, Савенко, 1980], в ходе которых были установлены более высокие концентрации растворенного минерального фосфора в карбонатсодержащих растворах, равновесных с апатитовыми фазами.

Полученные данные свидетельствуют о слабой недосыщенности морской воды с концентрацией растворенных фосфатов ≤ 3 мкМ по отношению как к гидроксилapatиту, так и к более устойчивым фторсодержащим продуктам его трансформации. Отсюда следует, что в осадках высокопродуктивных районов океана должен возникать диффузионный поток фосфатов из поровых вод глубоких слоев с повышенной карбонатной щелочностью к границе вода–дно. Наряду с этим биогенный гидроксилapatит может выполнять роль “затравок” при формировании диагенетических фосфоритов, позволяющих преодолевать ингибирующее влияние ионов магния.

Таблица 3.10. Кинетика изменения состава морской воды при взаимодействии с гидроксилapatитом

№ опыта	Время экспозиции, сутки				Равновесие (расчет по (3.12))
	0	7	22	36	
Alk _{карб} , мг-экв/л					
1	2.40	–	–	1.90	–
2	2.40	–	–	2.05	–
3	2.40	–	–	2.10	–
4	2.40	–	–	2.15	–
5	8.00	–	–	6.85	–
6	8.00	–	–	6.60	–
7	8.00	–	–	6.75	–
8	8.00	–	–	6.50	–
[P _{мин}], мкМ					
1	0	3.62	4.58	5.07	5.20
2	0	2.68	4.07	4.52	4.62
3	0	3.39	3.81	4.10	4.20
4	0	2.26	3.36	3.52	3.62
5	0	4.20	5.13	5.65	6.72
6	0	3.49	4.16	4.65	5.71
7	0	2.94	4.00	4.26	4.91
8	0	2.32	3.42	3.78	4.00
[F], мкМ					
1	67.9	13.2	6.3	6.8	5.8
2	158	48.9	45.3	21.1	30.0
3	316	101	98.9	72.1	80.0
4	474	211	194	174	165
5	67.9	15.3	12.1	11.1	5.8
6	158	42.1	35.8	33.2	30.0
7	316	116	111	102	95.3
8	474	239	226	195	190
pH					
1	8.15	7.89	7.81	7.87	7.85
2	8.15	7.99	7.91	7.89	7.89
3	8.15	7.96	7.88	7.88	7.88
4	8.15	7.82	7.79	7.89	7.89
5	8.50	8.32	8.24	8.21	8.22
6	8.50	8.43	8.26	8.17	8.12
7	8.50	8.39	8.26	8.20	8.17
8	8.50	8.48	8.24	8.15	8.10

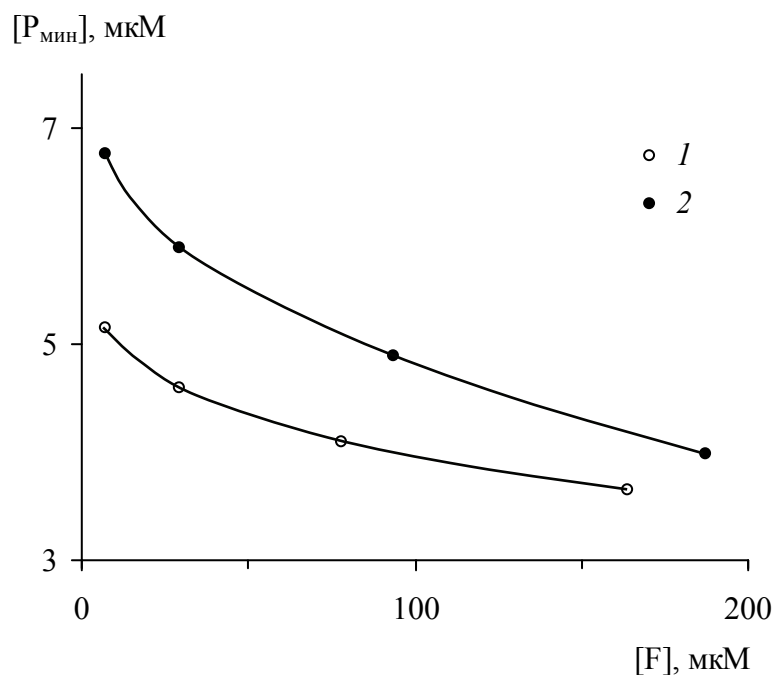


Рис. 3.7. Зависимость между равновесными концентрациями растворенного минерального фосфора и фторидов в морской воде после взаимодействия с гидроксиллапатитом
1, 2 – карбонатная щелочность соответственно 2.0 и 6.7 мг-экв/л

3.4.4. Верификация гипотезы о существовании карбонатно-фосфатно-кальциевых комплексов

Ключевым вопросом фосфоритообразования на карбонатном диагенетическом барьере служит выяснение физико-химического механизма растворения и переотложения микровыделений фосфатов кальция, рассеянных в донных отложениях.

В.С. Савенко [1979, 1992], основываясь на гипотезе И. Гринвалда [Greenwald, 1945], связал увеличение растворимости апатитовых фаз в карбонатных растворах с образованием прочных карбонатно-фосфатно-кальциевых комплексов $\text{Ca}_2\text{HPO}_4\text{CO}_3^0$ и $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{CO}_3^-$, которыми в этом случае должно быть представлено >95% всего растворенного в морской воде минерального фосфора (табл. 3.11). В поровых растворах донных отложений, где величина щелочности достигает 20–30 мг-экв/л, доля карбонатно-фосфатно-кальциевых комплексов в балансе форм растворенного минерального фосфора должна быть еще больше, и эти комплексы фактически должны определять растворимость апатита, которая возрастает пропорционально увеличению щелочности.

Нами было предложено альтернативное объяснение повышенной растворимости апатитовых фаз в карбонатных растворах, которая может быть связана с изменением растворимости апатита в результате изоморфного замещения $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$ при

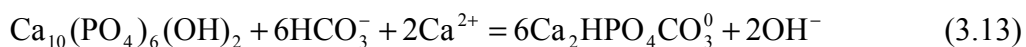
увеличении содержания карбонатапатитового компонента [Савенко, 2008]. Эта гипотеза была экспериментально верифицирована в работе [Савенко, 2010].

Таблица 3.11. Формы растворенного минерального фосфора в морской воде при 25°C

Компонент	Расчетная доля компонента, % от суммы	
	[Савенко, 1979]	[Atlas et al., 1976]
$H_2PO_4^-$	0.05	0.9
$NaH_2PO_4^0$	–	0.1
$MgH_2PO_4^+$	–	0.1
$CaH_2PO_4^+$	–	0.01
HPO_4^{2-}	1.36	28.7
$NaHPO_4^-$	0.73	15.0
$MgHPO_4^0$	1.91	41.4
$CaHPO_4^0$	0.22	4.7
PO_4^{3-}	$(4.74 \cdot 10^{-4})$	0.01
$NaPO_4^{2-}$	–	0.01
$MgPO_4^-$	0.08	1.5
$CaPO_4^-$	0.42	7.6
$Ca_2HPO_4CO_3^0$	59.89	Не учитывался
$Ca_2PO_4CO_3^-$	35.34	То же
Сумма	100.00	100.0

Результаты проведенных экспериментов представлены в табл. 3.12 и 3.13. Как показано на рис. 3.8, с увеличением щелочности и pH водной среды растворимость всех изученных образцов возрастает, хотя при этом происходит увеличение доли ионов PO_4^{3-} и произведение растворимости фосфатов кальция постоянного состава достигается при более низких концентрациях растворенного минерального фосфора. Важно, что зависимость равновесных концентраций фосфатов от величины карбонатной щелочности имеет одинаковый вид в опытах, проводившихся в разбавленных растворах $NaNO_3$ – $NaHCO_3$ – Na_2CO_3 с концентрацией $Ca^{2+} < 0.05$ мМ и в морской воде, содержащей 10 мкМ Ca^{2+} . Кроме того, по абсолютной величине концентрации фосфатов в разбавленных растворах $NaNO_3$ – $NaHCO_3$ – Na_2CO_3 значительно выше, чем в морской воде. Это позволяет утверждать, что присутствие кальция не является необходимым условием для увеличения растворимости апатитов в карбонатных растворах и 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 возрасти при увеличении концентрации кальция и уменьшении концентрации гидроксил-ионов (снижении pH):

$$[\Sigma\text{P}] = \frac{K_r^{1/6} [\text{HCO}_3^-] [\text{Ca}^{2+}]^{1/3}}{[\text{OH}^-]^{1/3}}, \quad (3.14)$$

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

Таблица 3.12. Растворимость апатитовых фаз в 0.05 N растворах NaNO_3 – NaHCO_3 – Na_2CO_3

pH		Alk, мг-экв/л		[Ca], мМ		[P _{мин}], мкМ
исходный	равновес.	исходная	равновес.	исходная	равновес.	равновес.
1	2	3	4	5	6	7
Гидроксилapatит						
8.25	8.43	5.85	6.00	<0.05	<0.05	464
8.69	8.86	11.15	11.60	<0.05	<0.05	642
8.80	9.08	16.80	17.55	<0.05	<0.05	716
8.95	9.22	22.75	23.75	<0.05	<0.05	794
9.39	9.36	30.85	32.25	<0.05	<0.05	904
9.81	9.38	31.50	33.00	<0.05	<0.05	917
Фторapatит						
8.25	8.50	5.85	6.40	<0.05	<0.05	198
8.69	8.87	11.15	12.05	<0.05	<0.05	310
8.80	9.10	16.80	17.25	<0.05	<0.05	372
8.95	9.24	22.75	23.55	<0.05	<0.05	452
9.39	9.37	30.85	32.05	<0.05	<0.05	503
9.81	9.41	31.50	33.05	<0.05	<0.05	532
Хибинский апатит						
8.25	8.54	5.85	6.50	<0.05	<0.05	26.9
8.69	8.92	11.15	12.50	<0.05	<0.05	39.9
8.80	9.13	16.80	18.20	<0.05	<0.05	51.4
8.95	9.29	22.75	24.50	<0.05	<0.05	55.5
9.39	9.41	30.85	33.60	<0.05	<0.05	65.4
9.81	9.43	31.50	34.60	<0.05	<0.05	71.2
Океанский копролит						
8.25	8.53	5.85	6.05	<0.05	<0.05	22.6
8.69	8.91	11.15	11.25	<0.05	<0.05	37.8
8.80	9.10	16.80	17.05	<0.05	<0.05	51.0
8.95	9.26	22.75	23.00	<0.05	<0.05	60.5
9.39	9.38	30.85	31.05	<0.05	<0.05	71.5
9.81	9.41	31.50	32.55	<0.05	<0.05	73.3

1	2	3	4	5	6	7
Океанский фосфорит						
8.25	8.52	5.85	6.40	<0.05	<0.05	19.5
8.69	8.89	11.15	11.65	<0.05	<0.05	31.6
8.80	9.12	16.80	17.55	<0.05	<0.05	37.7
8.95	9.28	22.75	24.55	<0.05	<0.05	45.5
9.39	9.41	30.85	33.25	<0.05	<0.05	52.0
9.81	9.42	31.50	34.40	<0.05	<0.05	50.3

Таблица 3.13. Растворимость апатитовых фаз в морской воде с переменной величиной карбонатной щелочности

рН		Alk, мг-экв/л		[Ca], мМ		[P _{мин}], мкМ
исходный	равновес.	исходная	равновес.	исходная	равновес.	равновес.
Гидроксилapatит						
8.15	7.88	5.00	1.60	7.45	6.62	5.22
8.00	8.29	6.05	3.50	3.92	3.97	4.21
8.06	8.60	9.90	6.55	1.81	2.06	6.56
8.28	8.79	17.25	11.25	0.98	0.98	13.7
8.56	8.94	23.10	18.50	0.74	0.49	25.6
Фторapatит						
8.15	8.08	5.00	1.80	7.45	5.73	0.13
8.00	8.42	6.05	4.25	3.92	3.43	0.22
8.06	8.64	9.90	7.15	1.81	1.62	0.16
8.28	8.85	17.25	12.60	0.98	0.59	0.27
8.56	8.99	23.10	20.00	0.74	0.25	0.78
Хибинский апатит						
8.15	8.54	5.00	5.50	7.45	7.69	18.3
8.00	8.62	6.05	7.50	3.92	4.90	20.3
8.06	8.75	9.90	10.25	1.81	2.50	22.6
8.28	8.91	17.25	16.55	0.98	1.13	32.7
8.56	9.05	23.10	25.85	0.74	0.74	46.3
Океанский копролит						
8.15	8.40	5.00	3.65	7.45	7.30	1.01
8.00	8.51	6.05	5.65	3.92	4.41	1.25
8.06	8.66	9.90	9.05	1.81	1.91	2.09
8.28	9.04	17.25	22.85	0.98	0.69	4.26
8.56	8.90	23.10	17.10	0.74	1.42	2.67
Океанский фосфорит						
8.15	8.35	5.00	3.00	7.45	7.35	0.75
8.00	8.47	6.05	5.00	3.92	3.97	1.23
8.06	8.67	9.90	8.25	1.81	1.62	1.82
8.28	8.91	17.25	17.50	0.98	0.98	2.71

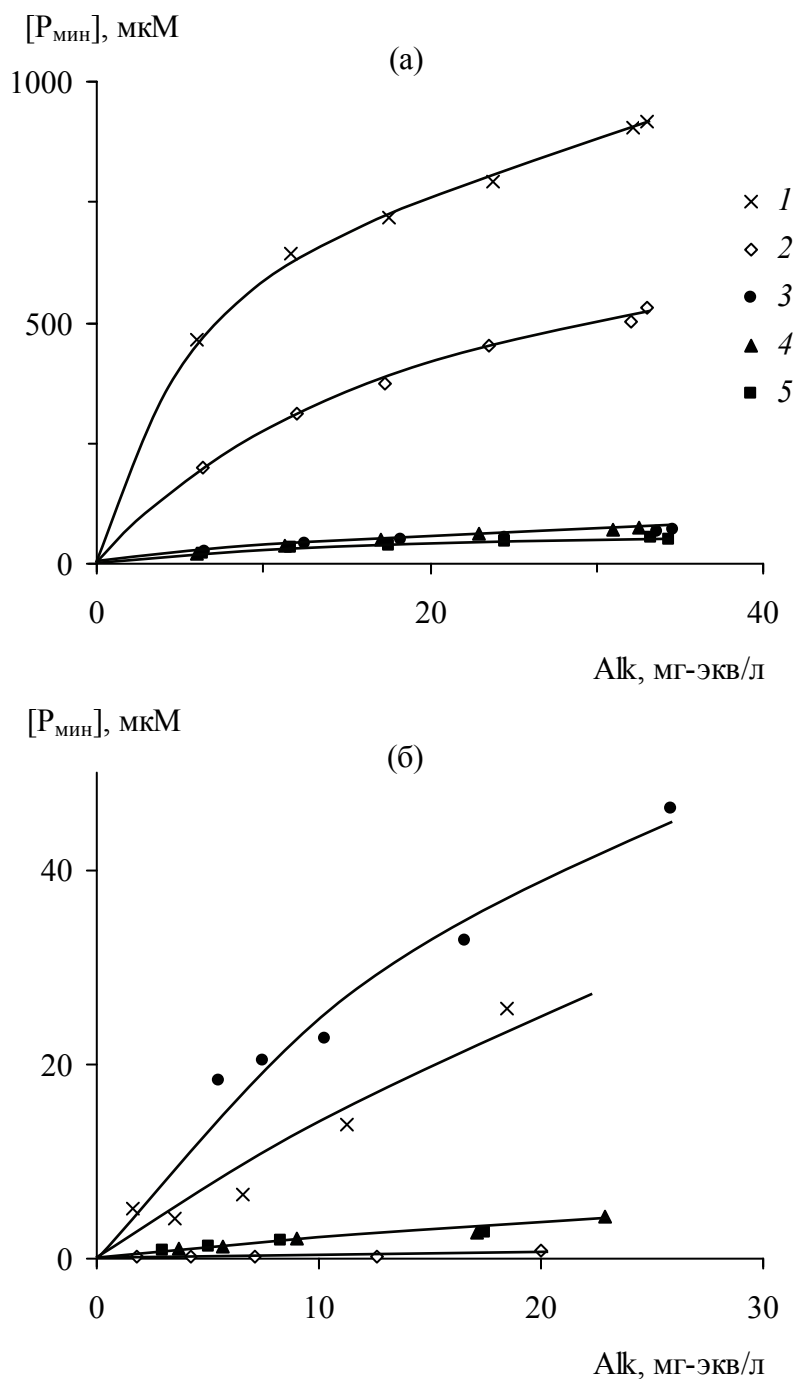


Рис. 3.8. Зависимость растворимости апатитовых фаз в разбавленных растворах $\text{NaNO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ (а) и насыщенной по CaCO_3 морской воде (б) от величины щелочности
 1 – гидроксилapatит, 2 – фторапатит, 3 – хибинский апатит, 4 – океанский копролит,
 5 – океанский фосфорит

В морской воде, насыщенной по CaCO_3 , наибольшая растворимость характерна для хибинского апатита и гидроксилapatита, в равновесии с которыми при величине щелочности 20 mg-equiv/L концентрация минерального фосфора достигала 38 и 24 μM . Промежуточное положение занимают образцы современного океанского фосфорита и копролита, растворимость которых примерно на порядок ниже: 3.1–3.5 μM при

щелочности 20 мг-экв/л. Наименьшей растворимостью (0.8 мкМ при щелочности 20 мг-экв/л) обладает фторапатит. Необходимо отметить, что в целом растворимость изученных образцов апатитов несколько ниже, чем в экспериментах [Савенко, 1978; Батурин, Савенко, 1985]. Причина расхождений, по-видимому, связана с тем, что ранее использовали образцы со средним размером зерен 10–20 мкм, тогда как в наших экспериментах средний размер зерен составлял 50–100 мкм.

Данные по растворимости апатитов в морской воде описываются степенной зависимостью между концентрацией растворенного минерального фосфора ($[P_{\text{мин}}]$, мкМ) и величиной щелочности (Alk, мг-экв/л):

$$[P_{\text{мин}}] = a \text{Alk}^b. \quad (3.15)$$

Уравнение (3.15) без коэффициента a было теоретически получено В.С. Савенко [1979] для гипотезы о нахождении большей части растворенного минерального фосфора в форме карбонатно-фосфатно-кальциевых комплексов. Экспериментально найденные значения показателя степени b в (3.15) изменяются от 0.61 до 0.75 (табл. 3.14), что мало отличается от рассчитанного В.С. Савенко значения, равного 0.72. Однако это совпадение следует считать случайным, поскольку опыты по растворимости апатитов в разбавленных растворах $\text{NaNO}_3\text{--NaHCO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ не подтверждают существование прочных карбонатно-фосфатно-кальциевых комплексов.

Таблица 3.14. Параметры зависимости (3.15) для различных апатитовых фаз

Образец	a	b	Коэф. корреляции r
Гидроксилапатит	2.56	0.69	0.882
Фторапатит	0.073	0.64	0.843
Хибинский апатит	5.99	0.61	0.984
Океанский копролит	0.37	0.75	0.982
Океанский фосфорит	0.36	0.72	0.990

3.4.5. Мобилизация рассеянного апатитового фосфора в процессе диагенеза

Очевидно, что вследствие небольших размеров пор осаждение фосфатов кальция первоначально осуществляется в виде микроскопических выделений и для образования конкреций или других макроскоплений необходим механизм мобилизации и концентрирования рассеянного апатитового фосфора. Натурные наблюдения [Brooks et al., 1968; Nissenbaum et al., 1972; Sholkovitz, 1973; Шишкина и др., 1977; Савенко, 1990; Гурский, 2003, 2007] показывают, что в поровых растворах осадков, отлагающихся в высокопродуктивных районах океана, с глубиной происходит параллельный рост карбонатной щелочности и концентрации минерального фосфора.

Поскольку гипотеза о существовании карбонатно-фосфатно-кальциевых комплексов не подтверждается, возникновение отмеченной связи может быть обусловлено двумя причинами: а) минерализацией органического детрита, в состав которого входят как углерод, так и фосфор, и б) растворяющим воздействием карбонат-ионов на рассеянные в донных отложениях микроскопические выделения апатитовых фаз. Только в последнем случае возможно диагенетическое перераспределение рассеянного апатитового фосфора, приводящее, в конце концов, к формированию фосфоритовых конкреций. Результаты экспериментов [Савенко, 2014б] по изучению растворимости апатитовых фаз в растворах, имитирующих поровые воды осадков высокопродуктивных районов океана (табл. 3.15), позволяют сделать несколько заключений в отношении механизма диагенетического перераспределения фосфора.

Таблица 3.15. Растворимость апатитовых фаз в растворах, имитирующих поровые воды осадков высокопродуктивных районов океана

Навески твердых фаз, г/л			Состав равновесного раствора				
гидроксил- апатит	флюорит	океанский фосфорит	рН	Алк, мг-экв/л		Концентрации, мкМ	
				общая	карбонат- ная	Са	Р _{мин}
1	2	3	4	5	6	7	8
Гидроксилapatит							
0.05	0	0	6.24	3.60	2.99	9670	363
«	«	«	6.41	3.32	2.80	9150	295
«	«	«	6.52	5.70	5.31	9670	216
«	«	«	6.62	2.80	2.53	8870	147
«	«	«	6.68	5.68	5.42	9100	141
«	«	«	7.07	2.73	2.66	8840	38.6
«	«	«	7.20	4.70	4.63	8840	35.0
«	«	«	7.19	11.55	11.49	8840	32.1
«	«	«	7.20	15.95	15.84	8840	54.1
«	«	«	7.35	19.10	19.05	8870	24.0
«	«	«	7.43	20.20	20.16	8810	21.5
«	«	«	7.45	2.61	2.60	8840	3.17
«	«	«	7.48	6.14	6.12	8840	11.4
«	«	«	7.51	15.40	15.37	8870	13.1
«	«	«	7.76	5.08	5.08	8840	2.29
Гидроксилapatит + флюорит							
0.05	0.54	0	6.17	2.78	2.72	8790	34.0
«	«	«	6.28	2.66	2.59	9100	43.1
«	«	«	6.42	4.84	4.81	9070	16.2

1	2	3	4	5	6	7	8
0.05	0.54	0	6.68	2.69	2.68	9100	4.53
«	«	«	6.68	5.26	5.21	9070	28.4
«	«	«	6.86	9.95	9.88	8810	39.2
«	«	«	7.09	2.78	2.78	8840	1.67
«	«	«	7.15	5.28	5.28	9070	0.50
0.05	0.54	0	7.16	10.40	10.40	8970	1.81
«	«	«	7.17	15.65	15.63	8840	12.1
«	«	«	7.47	20.35	20.35	8350	1.28
«	«	«	7.49	7.85	7.85	9070	0.63
«	«	«	7.56	9.25	9.25	8370	0.30
«	«	«	7.58	15.60	15.60	9070	0.77
«	«	«	7.59	2.74	2.74	8840	0.72
«	«	«	7.74	5.17	5.17	8840	0.37
Современный океанский фосфорит							
0	0	1.0	7.06	3.01	2.89	9390	64.1
«	«	«	7.06	6.05	5.95	9780	53.1
«	«	«	7.34	4.22	4.17	9130	27.1
«	«	«	7.40	2.78	2.77	9100	6.61
«	«	«	7.41	8.90	8.82	9360	40.4
«	«	«	7.48	15.60	15.50	9390	51.7
«	«	«	7.56	18.05	17.94	9100	54.4
«	«	«	7.60	9.50	9.45	9100	23.8
«	«	«	7.75	19.65	19.57	9100	38.4
«	«	«	7.86	29.60	29.43	9150	84.3

Как показано на рис. 3.9, равновесная концентрация фосфатов зависит от величины pH и существенно различается для разных апатитовых фаз. При использовании в качестве исходной фазы суспензии гидроксилапатита равновесная концентрация растворенного минерального фосфора в области pH < 7 резко увеличивается с ростом кислотности среды, тогда как при pH > 7 данная зависимость постепенно выполаживается. Для экспериментов с добавлением к гидроксилапатиту избытка CaF₂, достаточного для образования более устойчивой фазы фторапатита, характерна аналогичная форма зависимости при абсолютных концентрациях фосфатов, на порядок более низких по сравнению с растворением гидроксилапатита. Для достоверно современного океанского фторкарбонатапатита, растворимость которого изучалась при pH = 7.06–7.86, равновесная концентрация растворенного фосфора близка к концентрациям в опытах с другими фазами. В интервале pH = 7.1–7.9 равновесные концентрации фосфатов для всех апатитовых фаз располагаются в

пределах одного поля, откуда следует, что $pH > 7$ кислотность среды не является главным фактором, влияющим на содержание фосфора в растворе.

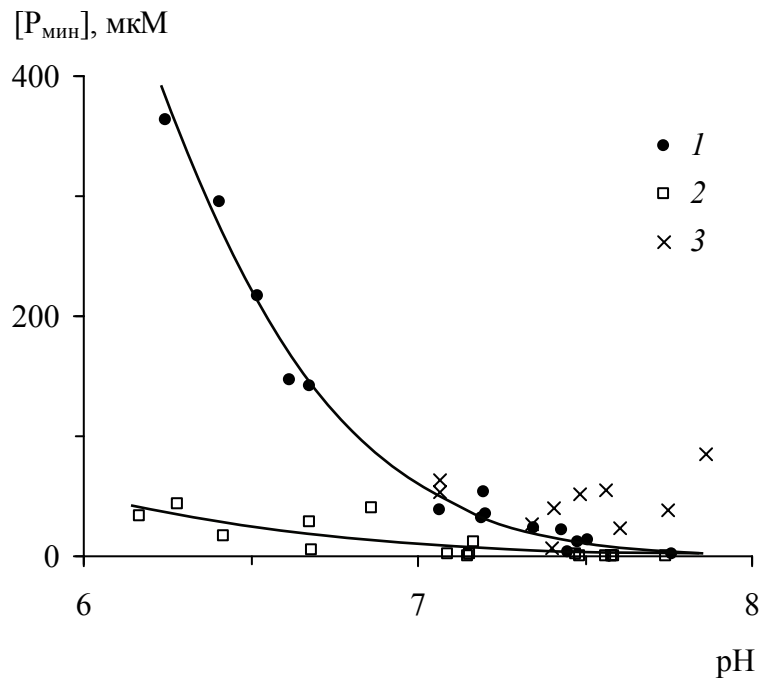


Рис. 3.9. Зависимость равновесной с апатитовыми фазами концентрации растворенного минерального фосфора от величины pH

1 – гидроксилапатит, 2 – гидроксилапатит + флюорит, 3 – современный океанский фосфорит

Поскольку, помимо pH, единственной внешне задаваемой переменной в опытах была величина карбонатной щелочности, можно предположить, что именно она контролирует растворимость апатитов в поровых водах океанских осадков. Действительно, если из массива экспериментальных данных выделить группы с примерно одинаковыми значениями pH (7.48 ± 0.08 и 7.78 ± 0.06), типичными для поровых растворов осадков высокопродуктивных районов океана, для всех изучавшихся фаз прослеживается линейная зависимость равновесной концентрации растворенного фосфора от величины карбонатной щелочности (рис. 3.10), угол наклона которой увеличивается в ряду:

гидроксилапатит + флюорит \ll *гидроксилапатит* $<$ *современный океанский фосфорит*.

Данный факт подтверждает предположение о том, что увеличение карбонатной щелочности поровых вод способно создавать сонаправленный градиент концентрации растворенного фосфора, приводящий к его перемещению из нижних горизонтов осадков к поверхности. Единственное, что необходимо для этого, – наличие в осадках рассеянных фосфатов кальция.

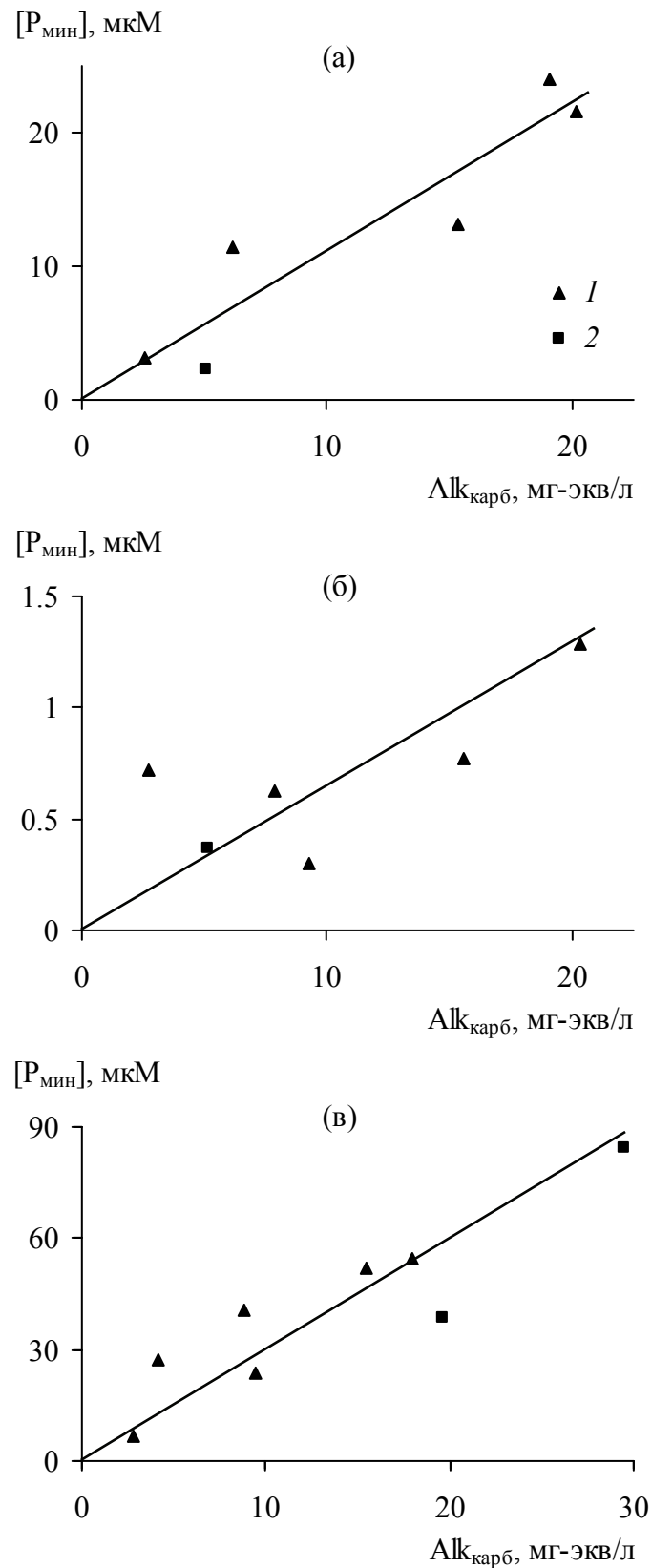
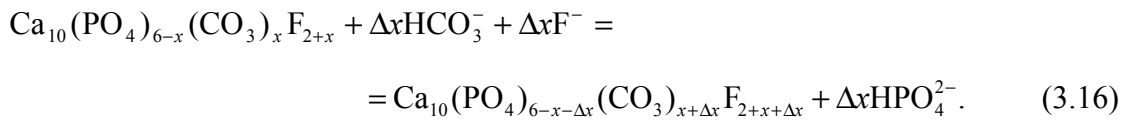


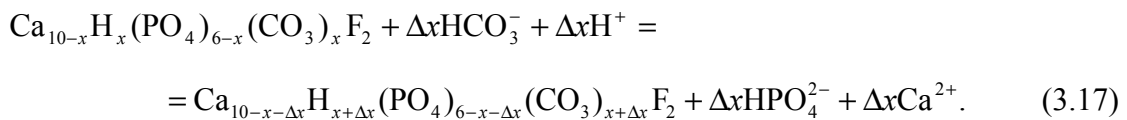
Рис. 3.10. Зависимость равновесной с апатитовыми фазами концентрации растворенного минерального фосфора от величины карбонатной щелочности: (а) – гидроксилapatит, (б) – гидроксилapatит + флюорит, (в) – современный океанский фосфорит

1 – $\text{pH} = 7.48 \pm 0.08$, 2 – $\text{pH} = 7.78 \pm 0.06$

Важным результатом литолого-геохимического изучения осадков океана стало установленное К.Х. Кимом и В.С. Барнеттом [Kim, Burnett, 1986] увеличение степени карбонатизации аутигенных фосфоритовых конкреций со временем, которое подтверждает наше предположение [Савенко, 2008, 2010] о том, что повышение карбонатной щелочности приводит к накоплению в поровых водах растворенного фосфора, вытесняемого из кристаллической решетки апатита при изоморфном замещении $\text{CO}_3^{2-} + \text{F}^- \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$:



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 подтверждается расчетами растворимости фторкарбонатапатита переменного состава в карбонатсодержащих растворах.

Р.А. Иенке [Jahnke, 1984] определил величины произведения растворимости твердых растворов фторкарбонатапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5.83-0.57x}(\text{CO}_3)_x\text{F}_{2.52-0.3x}$:

$$\lg L_{\text{FCA}}^0 = 10 \lg \{\text{Ca}^{2+}\} + (5.83 - 0.57x) \lg \{\text{PO}_4^{3-}\} + x \lg \{\text{CO}_3^{2-}\} + (2.52 - 0.3x) \lg \{\text{F}^-\}, \quad (3.18)$$

где фигурными скобками обозначены активности растворенных компонентов; x – количество молей CO_3^{2-} в элементарной ячейке апатита (табл. 3.16). Было показано существование линейной связи между логарифмами произведений растворимости фторкарбонатапатита L_{FCA}^0 и фторапатита L_{FA}^0 (рис. 3.11):

$$\lg L_{\text{FCA}}^0 = \lg L_{\text{FA}}^0 + kx, \quad (3.19)$$

где k – коэффициент пропорциональности. Подстановка (3.19) в (3.18) приводит к следующей зависимости между количеством молей CO_3^{2-} в элементарной ячейке фторкарбонатапатита и составом равновесного раствора:

$$x = \frac{\lg L_{\text{FA}}^0 - 10 \lg \{\text{Ca}^{2+}\} - 5.83 \lg \{\text{PO}_4^{3-}\} - 2.52 \lg \{\text{F}^-\}}{\lg \{\text{CO}_3^{2-}\} - k - 0.57 \lg \{\text{PO}_4^{3-}\} - 0.3 \lg \{\text{F}^-\}}. \quad (3.20)$$

Таблица 3.16. Термодинамическое произведение растворимости фторкарбонатапатита различного состава [Jahnke, 1984]

Количество молей компонентов в элементарной ячейке кристаллической структуры фторкарбонатапатита					$-\lg L_{\text{FCA}}^0$
Ca	K	P	CO ₃	F	
9.57	0.23	5.80	0	2.54	121.6
9.88	0.27	5.91	0	2.29	122.7
9.97	0.13	5.84	0	2.47	120.8
9.63	0.33	5.74	0.12	2.56	120.3
9.86	0.08	5.68	0.22	2.52	122.6
9.88	0.04	5.71	0.22	2.53	123.2
9.75	0.03	5.61	0.33	2.50	119.5
10.07	0	5.46	0.67	2.02	109.1
10.06	0.04	5.25	1.03	2.19	110.4
9.94	0.06	5.07	1.33	2.13	106.8
10.10	0.07	5.01	1.45	2.02	107.6

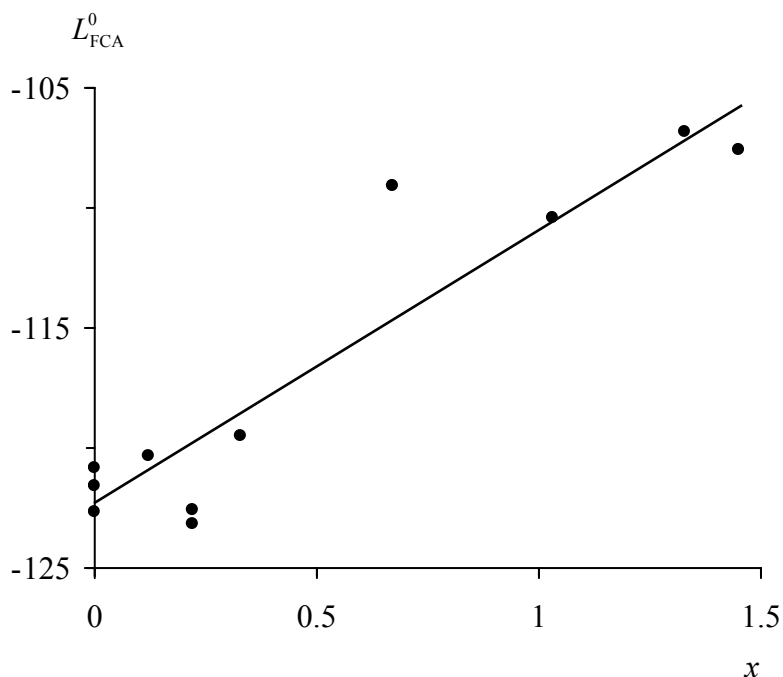


Рис. 3.11. Зависимость термодинамического произведения растворимости фторкарбонатапатита (L_{FCA}^0) от количества молей CO_3^{2-} (x) в элементарной ячейке кристаллической структуры [Jahnke, 1984]

При $\text{pH} = 7.6$ и использовании значений концентрационных констант второй степени диссоциации угольной кислоты $\lg K'_{2(\text{C})} = -9.11$ и третьей степени диссоциации ортофосфорной кислоты $\lg K'_{3(\text{P})} = -11.45$ при 25°C , согласно [Mehrbach et al., 1973; Atlas et al., 1976],

$$\{\text{CO}_3^{2-}\} = 10^{-3.06} \text{Alk}_{\text{карб}}, \quad (3.21)$$

$$\{\text{PO}_4^{3-}\} = 10^{-5.79} [\text{P}_{\text{мин}}], \quad (3.22)$$

где $\text{Alk}_{\text{карб}}$, г-экв/л и $[\text{P}_{\text{мин}}]$, М – аналитически измеренные величины карбонатной щелочности и общего содержания растворенного минерального фосфора. Логарифмы активностей ионов Ca^{2+} и F^- в морской воде при 25°C равны соответственно –2.7 и –4.8 [Савенко, 1977]. Коэффициент пропорциональности k в эмпирическом уравнении (3.19) составляет 11.5; $\lg L_{\text{ФА}}^0$ по данным [Jahnke, 1984] равен –122.4.

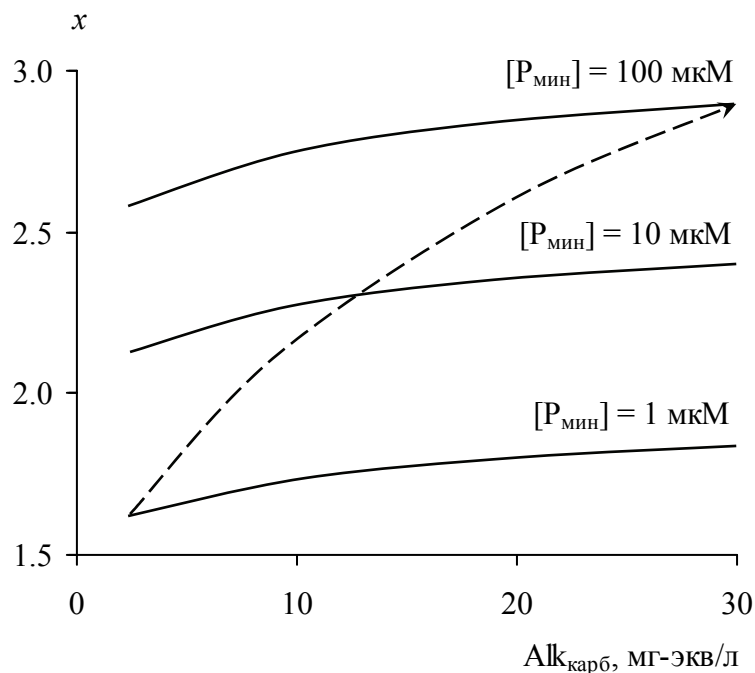


Рис. 3.12. Расчетные зависимости изменения количества молей CO_3^{2-} (x) в элементарной ячейке апатита при увеличении карбонатной щелочности поровых растворов донных отложений с $\text{pH} = 7.6$ и различным содержанием растворенного минерального фосфора
Пунктиром обозначено направление процесса карбонатазации в природных условиях

При типичном для поровых растворов морских и океанских осадков содержании минерального фосфора от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ М числитель в правой части уравнения (3.20) изменяется от –14.6 до –26.2. В том же диапазоне концентраций $\text{P}_{\text{мин}}$ и при карбонатной щелочности от 0.0024 до 0.030 г-экв/л ($\lg\{\text{CO}_3^{2-}\} = -5.7$ и –4.6) знаменатель в уравнении (3.20) также меньше нуля (равен соответственно $\lg\{\text{CO}_3^{2-}\} - 3.3$ и $\lg\{\text{CO}_3^{2-}\} - 4.5$). Отсюда следует, что при обычной для поровых растворов величине $\text{pH} = 7.6$ абсолютное значение знаменателя с возрастанием щелочности уменьшается и частное становится больше, т.е. величина x растет. Вычисления показывают (рис. 3.12), что при

фиксированной концентрации растворенных фосфатов увеличение карбонатной щелочности сопровождается ростом содержания карбонат-ионов в кристаллической решетке апатита. Данный расчет подтверждает сделанный ранее вывод о том, что увеличение карбонатной щелочности поровых растворов приводит к карбонатизации апатитов и высвобождению фосфора из кристаллической решетки. Поскольку в процессе карбонатизации фосфатов кальция часть апатитового фосфора переходит в раствор, природным условиям будет соответствовать линия, изображенная на рис. 3.12 пунктиром (точное положение этой линии определяется начальным соотношением масс твердой фазы и раствора).

По данным [Белов, 1939; Борнеман-Старынкевич, Белов, 1940, 1953; Масленников, Кавицкая, 1956; Блисковский, 1976; Kim, Burnett, 1986], океанские фосфориты представлены фторкарбонатапатитом, причем для современных фосфоритов установлено увеличение степени карбонатизации с течением времени (рис. 3.13). Это означает, что 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.

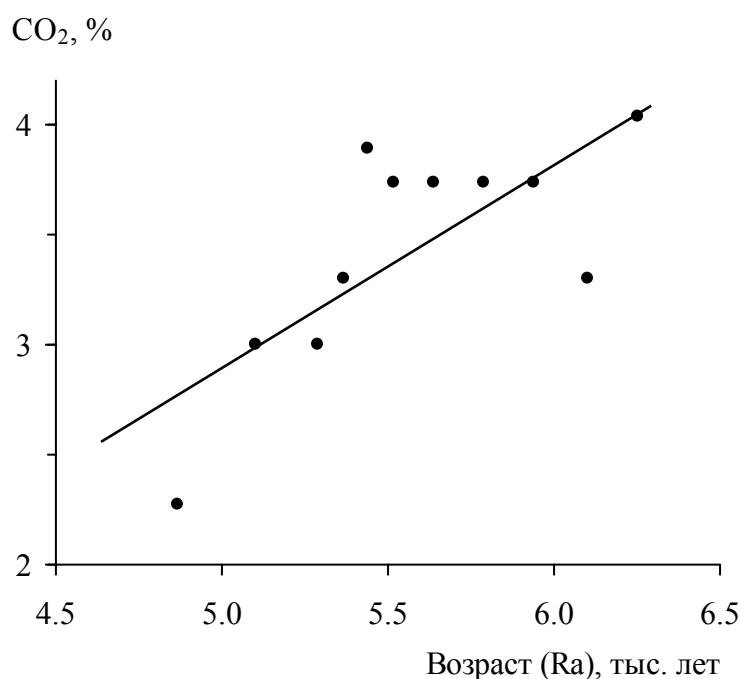


Рис. 3.13. Зависимость содержания CO₂ в кристаллической структуре апатитов с шельфа Перу от их возраста (по данным [Kim, Burnett, 1986])

3.4.6. Поведение фтора при карбонатизации апатитовых фаз

Для понимания механизма диагенетической мобилизации фосфора важно иметь представление о поведении фтора при карбонатизации апатитовых фаз, происходящей при повышенных значениях карбонатной щелочности. В табл. 3.17 приведены результаты экспериментов [Савенко, Савенко, 2022] по изучению перераспределения фосфора и фтора в этом процессе.

На рис. 3.14 видно, что после взаимодействия модельных поровых растворов с современными океанскими фосфоритами возрастание карбонатной щелочности при постоянном $\text{pH} = 7.45 \pm 0.02$ сопровождается увеличением концентрации растворенного фосфора. В опытах с плотной конкрецией концентрация фосфора в поровых растворах увеличивалась от 6.98 мкМ при щелочности 2.70 мг-экв/л до 13.7 мкМ при щелочности 30.85 мг-экв/л. Рыхлая конкреция отличалась более высокой растворимостью, но меньшим по абсолютной величине ростом концентрации растворенного фосфора: при щелочности 2.83 мг-экв/л концентрация фосфора составила 11.4 мкМ, при щелочности 31.55 мг-экв/л – повысилась до 15.8 мкМ. Это подтверждает установленный ранее [Батурин, Савенко, 1980; Савенко, 2010, 2014б] факт увеличения концентрации фосфора с возрастанием карбонатной щелочности поровых растворов, контактирующих с апатитовыми фазами.

Конечная концентрация растворенного кальция с ростом карбонатной щелочности снижается (табл. 3.17), но эта зависимость не связана с осаждением карбоната кальция, поскольку изменение концентрации кальция и щелочности не соответствует стехиометрии реакции $\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (рис. 3.15). Поскольку природные фосфориты содержат примесь терригенного и биогенного осадочного материала, причины обратной зависимости между концентрацией кальция и карбонатной щелочностью однозначно выявить трудно. Однако ясно, что указанная связь не обусловлена образованием карбоната кальция, с которым могли бы частично соосаждаться фосфаты и фториды.

Фтор при взаимодействии с фосфоритовыми конкрециями удаляется из морской воды и модельных поровых растворов с той же исходной концентрацией фторидов (табл. 3.17), но при этом с возрастанием карбонатной щелочности степень его удаления уменьшается (рис. 3.16).

Таблица 3.17. Изменение величин рН, карбонатной щелочности, концентраций кальция, фосфора и фтора в растворах, имитирующих поровые воды осадков высокопродуктивных районов океана, при взаимодействии с фосфоритовыми конкрециями

Моделльный поровый раствор	рН		Алк, мг-экв/л		[Ca], мМ		[P _{мин}], мкМ		[F], мг/л				
	исход.	конеч.	исход.	конеч.	исход.	конеч.	исход.	конеч.	исход.	конеч.			
Плотная конкреция													
0-PS	7.44	7.44	2.25	2.70	0.45	8.63	8.40	-0.23	0.10	6.98	1.31	0.72	-0.59
1-PS	7.44	7.45	6.92	6.45	-0.47	8.40	8.13	-0.27	0.10	9.55	1.30	0.81	-0.49
2-PS	7.45	7.43	13.60	12.35	-1.25	8.15	7.80	-0.35	0.10	10.9	1.30	0.91	-0.39
3-PS	7.48	7.46	20.53	18.30	-2.23	7.98	7.55	-0.43	0.10	11.8	1.31	1.01	-0.30
4-PS	7.49	7.45	27.12	24.33	-2.79	7.88	7.39	-0.49	0.10	12.8	1.29	1.09	-0.20
5-PS	7.50	7.46	33.85	30.85	-3.00	7.83	7.28	-0.55	0.10	13.7	1.29	1.17	-0.12
Рыхлая конкреция													
0-PS	7.44	7.44	2.25	2.83	0.58	8.63	9.03	0.40	0.10	11.4	1.31	0.58	-0.73
1-PS	7.44	7.44	6.92	6.55	-0.37	8.40	8.70	0.30	0.10	12.6	1.30	0.65	-0.65
2-PS	7.45	7.42	13.60	12.53	-1.07	8.15	8.35	0.20	0.10	13.6	1.30	0.76	-0.54
3-PS	7.48	7.45	20.53	18.53	-2.00	7.98	8.00	0.02	0.10	14.4	1.31	0.86	-0.45
4-PS	7.49	7.46	27.12	24.92	-2.20	7.88	7.85	-0.03	0.10	15.3	1.29	0.95	-0.34
5-PS	7.50	7.48	33.85	31.55	-2.30	7.83	7.75	-0.08	0.10	15.8	1.29	1.04	-0.25

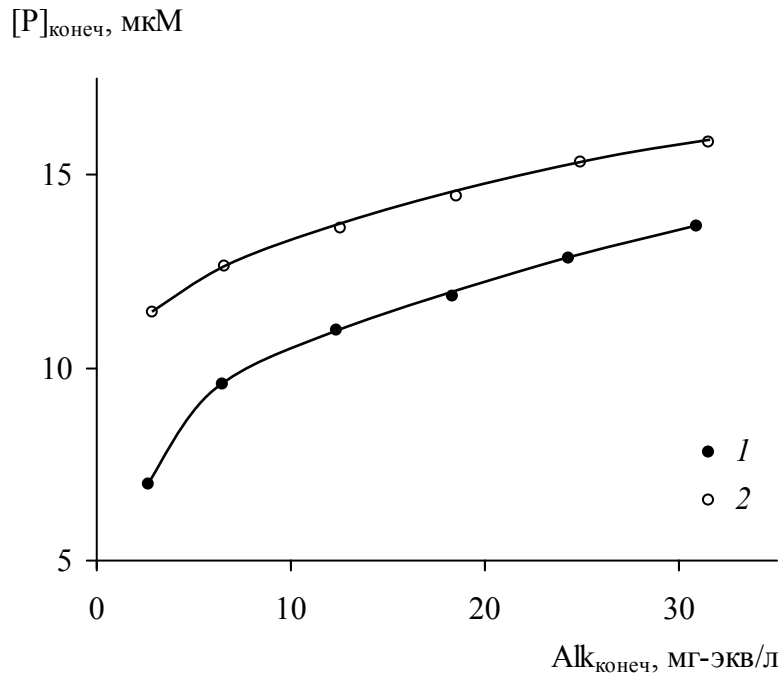


Рис. 3.14. Зависимость концентрации растворенного фосфора от величины карбонатной щелочности после взаимодействия модельных поровых растворов с фосфоритовыми конкрециями

1 – плотная конкреция, 2 – рыхлая конкреция

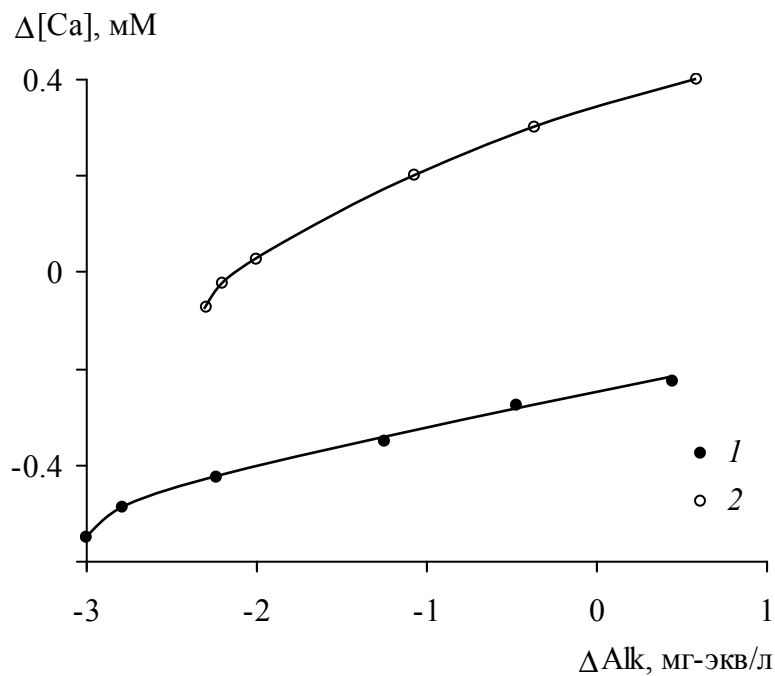


Рис. 3.15. Зависимость между изменением концентрации растворенного кальция и величины карбонатной щелочности при взаимодействии модельных поровых растворов с фосфоритовыми конкрециями

1 – плотная конкреция, 2 – рыхлая конкреция

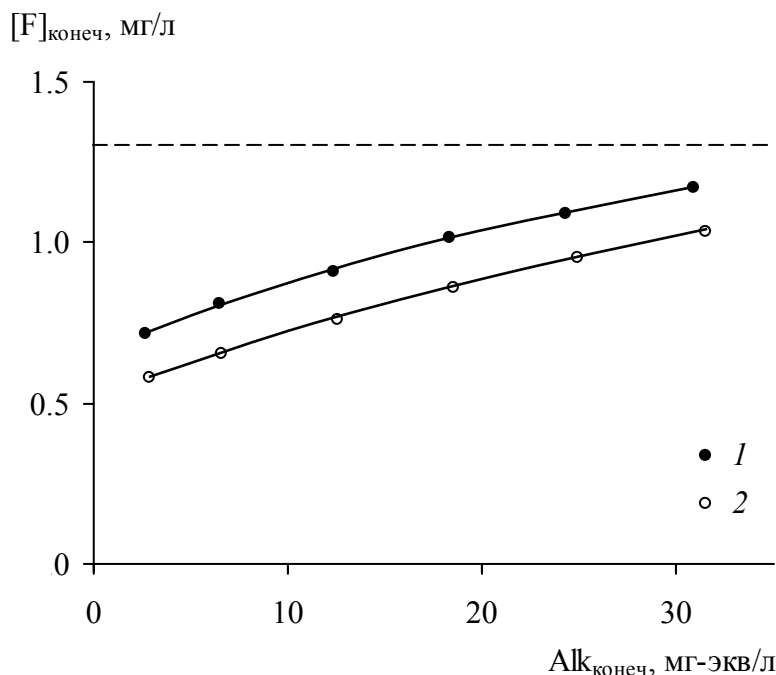


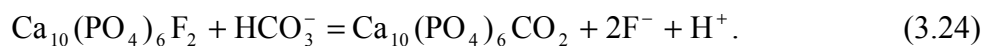
Рис. 3.16. Зависимость концентрации растворенного фтора от величины карбонатной щелочности после взаимодействия модельных поровых растворов с фосфоритовыми конкрециями

1 – плотная конкреция, 2 – рыхлая конкреция. Пунктиром отмечена концентрация фтора в нормальной морской воде (1.3 мг/л)

Согласно существующим представлениям [Белов, 1939; Борнеман-Старынкевич, Белов, 1940, 1953; Блисковский, 1976; Кнубовец, 1979], карбонатизация апатитов может идти несколькими путями, например, с замещением структурного фосфата PO_4^{3-} комплексом CO_3F^{3-}



и с замещением структурного фтора F_2^- карбонат-ионом CO_3^{2-}



В первом случае карбонатизация апатита вызывает поглощение фтора; во втором, наоборот, фтор должен переходить из апатита в раствор.

По-видимому, в области относительно небольшой карбонатной щелочности преобладает реакция (3.23), приводя к снижению концентрации фтора в растворе, тогда как при высоких значениях карбонатной щелочности в большей степени развивается реакция (3.24), в результате чего концентрация растворенного фтора увеличивается. Таким образом, полученные экспериментальные данные могут быть объяснены одновременным протеканием двух разнонаправленных по отношению к фтору реакций карбонатизации апатита.

3.4.7. Физико-химический механизм фосфоритогенеза на карбонатно-фосфатном диагенетическом геохимическом барьере

Результаты проведенных экспериментов позволяют предложить физико-химический механизм современного океанского фосфоритогенеза.

Поступающий на дно осадочный материал содержит значительные количества органического вещества, окисление которого служит главной движущей силой диагенетических процессов. Первичным продуктом окисления органического вещества является углекислота, которая, реагируя с минералами осадков, частично связывается в виде твердых фаз карбонатов ($\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{CO}_3$, FeCO_3 , MnCO_3), а частично накапливается в поровых растворах в форме ионов H_2CO_3^0 , HCO_3^- и CO_3^{2-} . В составе органического детрита присутствует также фосфор, количество которого примерно в 100 раз меньше содержания углерода. При окислении органического вещества детритный фосфор тоже минерализуется, переходя в поровые растворы и депонируясь в осадках в виде адсорбированных частиц и различных минеральных фаз.

На границе вода–дно водные массы обновляются довольно быстро, вследствие чего концентрации растворенных веществ в придонном слое, как правило, близки к их содержанию в водной толще. В донных отложениях массоперенос осуществляется в основном за счет намного более медленной молекулярной диффузии и поэтому выравнивание концентраций веществ в поровых растворах и придонной морской воде возможно только в пелагических осадках, образующихся с минимальной скоростью порядка n мм/1000 лет. В отлагающихся в десятки и сотни раз быстрее осадках шельфа и континентального склона продукты окисления органического вещества выводиться не успевают, в силу чего придонные воды имеют пониженное содержание растворенного кислорода и повышенные концентрации щелочности и растворенного фосфора (рис. 3.17).

Поскольку окисление и распад органического вещества продолжаются не только на поверхности, но и в толще осадков, в поровых растворах по мере удаления от границы вода–дно происходит возрастание карбонатной щелочности и концентрации фосфатов. В высокопродуктивных районах океана, где седиментационные потоки органического вещества достигают максимальных величин, карбонатная щелочность поровых вод увеличивается до 30–40 мг-экв/л, а концентрация растворенных фосфатов – до $10n$ – $100n$ мкМ [Brooks et al., 1968; Nissenbaum et al., 1972; Бруевич, 1973; Sholkovitz, 1973; Шишкина, 1972, 1979; Шишкина и др., 1977; Reimers et al., 1996; Гурский, 2003,

2007]. При этом величина pH изменяется несильно, что обеспечивается действием буферной системы $\text{CO}_2 - \text{HCO}_3^-$.

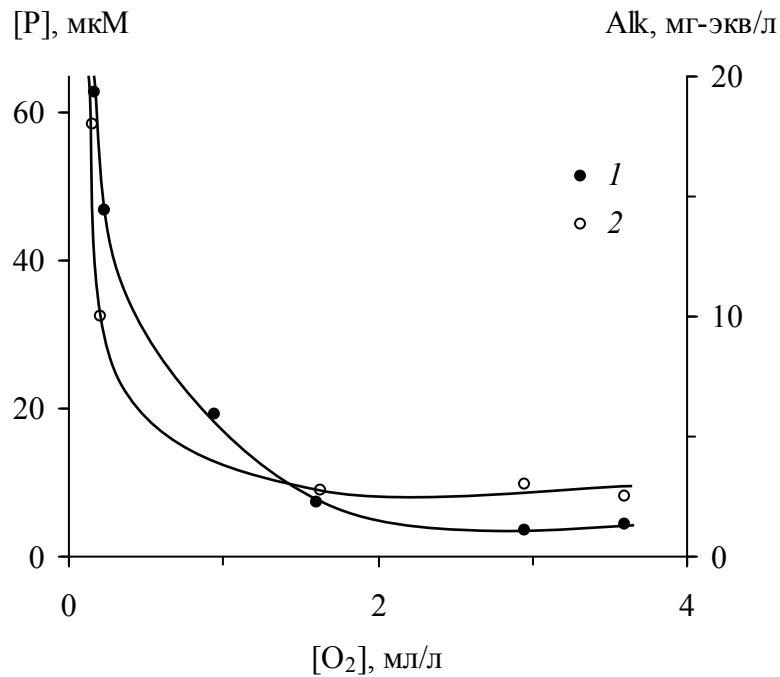


Рис. 3.17. Зависимость содержания фосфора (1) и величины щелочности (2) в поровых водах подповерхностного слоя осадков шельфа Южной Америки от концентрации растворенного кислорода в придонной воде [Шишкина, 1979]

Ранее отмечалось [Савенко, Савенко, 2007], что синхронное увеличение концентрации растворенного фосфора и щелочности в поровых водах океанских осадков характеризуется избытком последней по сравнению с отношением C/P в планктоне и органическом детрите (рис. 3.18). Это означает, что часть фосфора, высвобождающегося при распаде органического вещества, должна переходить в нерастворимые формы, которыми могут быть апатитовые фазы. В осадках шельфа и континентального склона рассеянные выделения апатитовых фаз – обычное явление [Jahnke et al., 1983; Ruttенberg, Berner, 1993; Kim et al., 1999]. Осаждение фосфатов кальция может происходить только в поровом пространстве осадков и поскольку объем отдельных пор мал, выделения первичных фосфатных фаз, образующих рассеянный апатитовый фосфор, также должны иметь небольшие размеры при значительной удельной площади поверхности.

Градиент карбонатной щелочности и связанной с ней активности ионов CO_3^{2-} представляет собой геохимический барьер, на котором изменяется растворимость апатитовых фаз за счет процесса их карбонатизации.

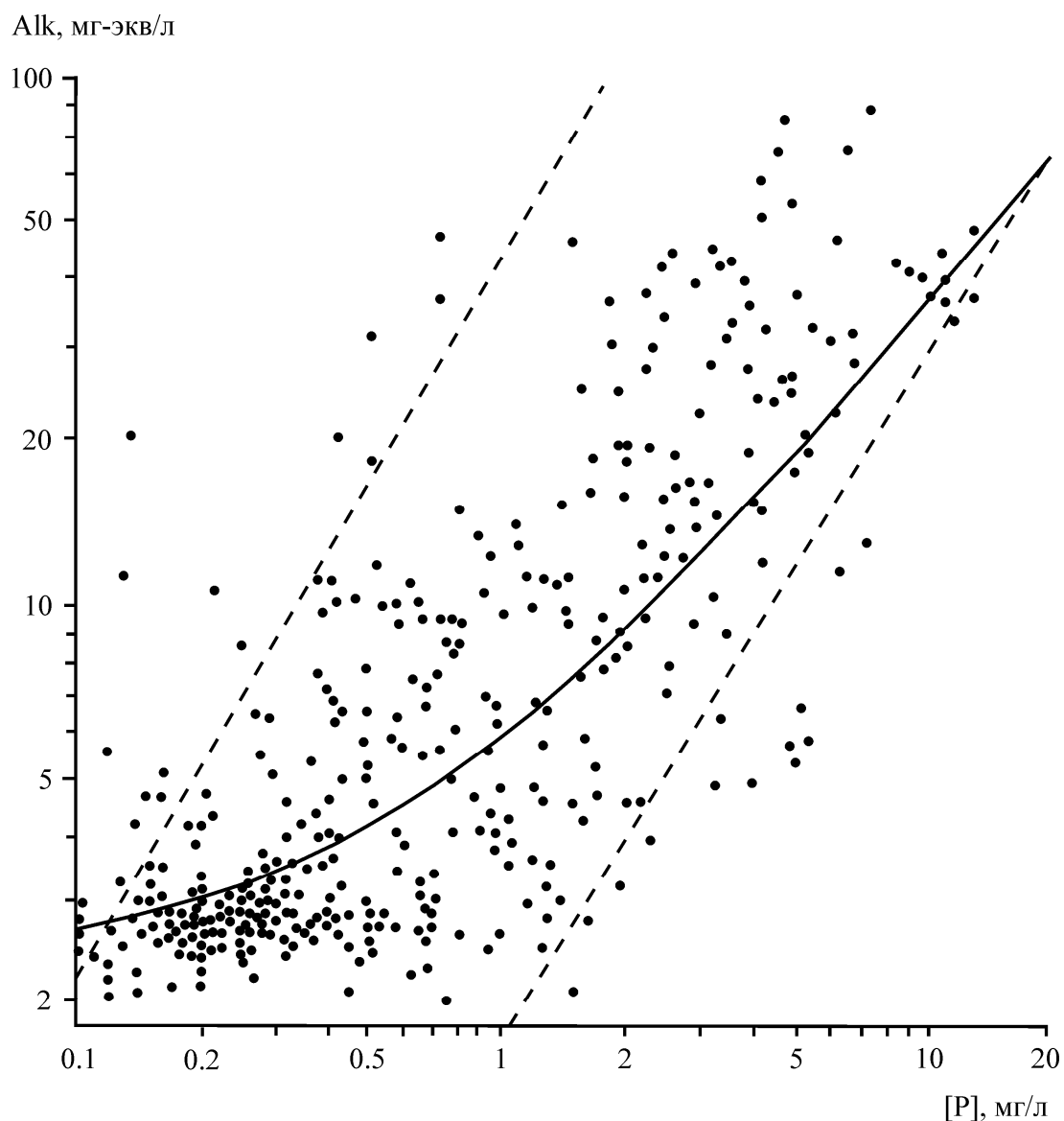


Рис. 3.18. Зависимость между величиной щелочности и концентрацией растворенного фосфора в поровых водах морей и океанов [Савенко, Савенко, 2007]

Сплошная линия соответствует атомному отношению $C/P = 106$ в продуктах окисления органического детрита

Итак, в основу физико-химического механизма формирования фосфоритовых конкреций океана могут быть положены следующие факты. Величина карбонатной щелочности поровых растворов обычно возрастает с удалением от границы вода–дно. Наиболее сильно это проявляется в осадках с большим исходным содержанием органического углерода из районов с высокой биологической продуктивностью. В том же направлении усиливается изоморфизм $CO_3^{2-} \rightarrow PO_4^{3-}$, приводящий к высвобождению фосфора из кристаллической решетки апатитовых фаз и накоплению растворенных фосфатов в поровых водах. Отсюда следует, что вертикальные градиенты щелочности

в донных отложениях на стадии раннего диагенеза создают аналогичные градиенты концентрации растворенного фосфора, а это, в свою очередь, обуславливает поток фосфора из более глубоких слоев осадочной колонки к границе вода–дно. Вблизи этой границы – в зоне низкой растворимости апатита – расположен геохимический барьер для восходящего диагенетического потока растворенного фосфора и происходит переотложение фосфатов кальция. При благоприятной обстановке многократно повторяющийся циклический процесс переотложения способен обеспечить формирование месторождений океанских фосфоритов.

Изложенный механизм представляет собой альтернативу гипотезе мобилизации фосфора в форме карбонатно-фосфатно-кальциевых комплексов. Хотя в обоих случаях рост карбонатной щелочности ведет к увеличению концентрации растворенных фосфатов, в нашей гипотезе необходимым условием фосфоритогенеза является первоначальное осаждение рассеянных фосфатов кальция. Это наблюдается не повсеместно, а лишь в высокопродуктивных районах океана, где, собственно, и обнаруживаются достоверно современные фосфориты.

Таким образом, наиболее вероятный механизм концентрирования рассеянных в толще осадков фосфатов кальция до уровня рудных скоплений связан с увеличением щелочности поровых растворов от поверхности вглубь донных отложений. Рост щелочности вызывает растворение рассеянных фосфатов кальция в результате изоморфного замещения ионов PO_4^{3-} на CO_3^{2-} в кристаллической решетке апатита, сопровождающегося поступлением высвобожденного фосфора в раствор. Это приводит к возникновению восходящих потоков растворенного фосфора из нижних слоев осадочной колонки и переотложению фосфатов кальция вблизи границы вода–дно, где растворимость апатитов минимальна. Последовательность стадий формирования фосфоритовых конкреций в донных отложениях высокопродуктивных районов океана схематично изображена на рис. 3.19. В основе этой схемы лежат представления Г.Н. Батурина [1978, 2004] и В.С. Савенко [1979, 1992] о биогенно-диагенетическом формировании фосфоритовых конкреций, измененные в части физико-химического механизма мобилизации и концентрирования фосфора.

Важно отметить одно следствие, вытекающее из предложенного механизма формирования фосфоритовых конкреций. Поскольку переход фосфора из апатитов в растворенное состояние происходит в результате изоморфного замещения PO_4^{3-} на CO_3^{2-} , то именно этот процесс, а не величина абсолютной растворимости фосфатов

кальция определяет направление и интенсивность перераспределения фосфора в толще донных отложений. Например, если осадок имеет влажность 50% и содержит всего 0.01% апатитового фосфора, то замещение одной из шести структурных позиций PO_4^{3-} на CO_3^{2-} приведет к увеличению концентрации растворенных фосфатов в поровых водах на 540 мкМ, что в 10–100 раз превышает концентрацию фосфатов в равновесии с современными океанскими и древними осадочными апатитами. Описанный процесс переотложения фосфатов кальция должен усиливаться при еще более высоких значениях карбонатной щелочности поровых растворов, когда становится возможным полное замещение апатита кальцитом.

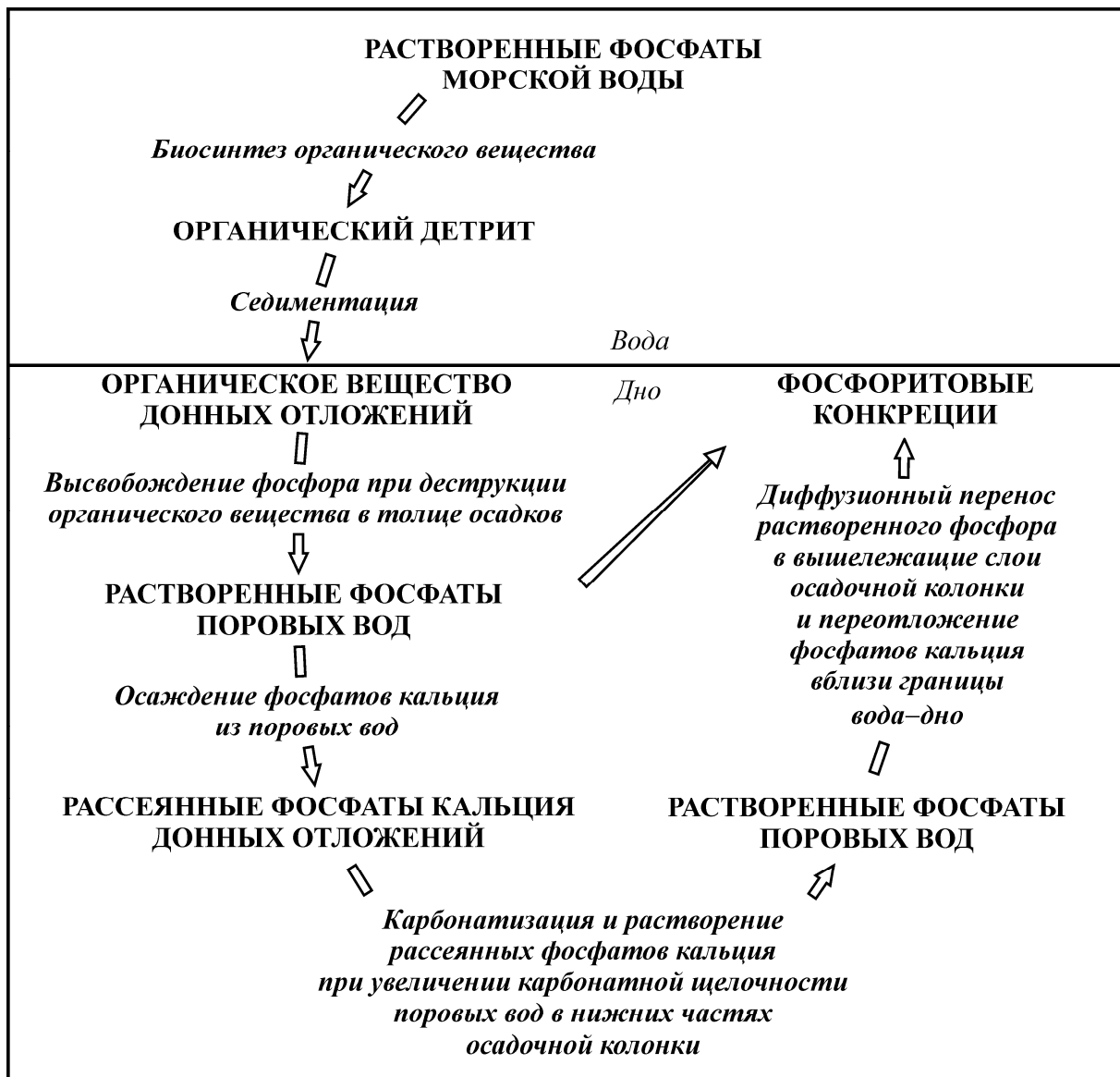


Рис. 3.19. Схема стадий формирования фосфоритовых конкреций в донных отложениях высокопродуктивных районов океана ([Савенко, Савенко, 2005] с изменениями)

3.5. ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3

1. В современном океане устойчивым минералом фосфора является фторкарбонатапатит. Степень карбонатизации апатита (замещения ионов PO_4^{3-} на CO_3^{2-} в кристаллической решетке) – один из главных факторов, контролирующих равновесную концентрацию фосфатов в поровых растворах. При взаимодействии апатитовых фаз с растворами, имитирующими поровые воды осадков высокопродуктивных районов океана, равновесная концентрация фосфатов при $\text{pH} < 7$ увеличивается с ростом кислотности среды, тогда как при $8 > \text{pH} > 7$ ведущую роль играет не кислотность среды, а величина карбонатной щелочности, повышение которой сопровождается возрастанием концентрации растворенного фосфора.

2. Содержание фосфат-ионов в растворах $\text{NaNO}_3\text{--NaHCO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ и насыщенной по CaCO_3 морской воде, находящихся в равновесии с природными и синтезированными апатитовыми фазами, возрастает при увеличении карбонатной щелочности и величины pH . 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.

3. Взаимодействие фосфоритов с фторсодержащими поровыми растворами приводит к удалению растворенного фтора, которое уменьшается с ростом карбонатной щелочности. Карбонатизация апатита, по-видимому, протекает одновременно по двум схемам: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 + x\text{HCO}_3^- + x\text{F}^- = \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x\text{F}_{2+x} + x\text{PO}_4^{3-} + x\text{H}^+$ и $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 + \text{HCO}_3^- = \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3 + 2\text{F}^- + \text{H}^+$. Результатом первой реакции служит переход фтора из растворенного состояния в состав твердой фазы апатита, второй – наоборот, поступление структурного фтора твердой фазы в раствор. Интенсивность второй реакции при возрастании карбонатной щелочности, вероятно, усиливается, и при достижении значений последней > 35 мг-экв/л происходит компенсация удаления фтора из раствора по первой схеме.

4. При фиксированной кислотности среды для всех апатитовых фаз характерно линейное увеличение равновесной концентрации растворенного фосфора с ростом карбонатной щелочности. Поэтому наблюдаемое в поровых водах осадков высокопродуктивных районов океана увеличение карбонатной щелочности с глубиной вызывает появление сонаправленного градиента концентрации растворенного фосфора, возникновение его восходящих потоков и переотложение апатита в верхних слоях осадочной колонки, где происходит формирование рудных скоплений фосфоритов.

Глава 4

ГЕОХИМИЧЕСКИЙ БАРЬЕР ЗОНЫ СМЕШЕНИЯ РЕЧНЫХ И МОРСКИХ ВОД

4.1. ФОРМУЛИРОВКА ПРОБЛЕМЫ

Устьевые области рек, в пределах которых располагается 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 результате этой трансформации реальное поступление растворенных и взвешенных форм химических элементов в открытое море может принципиально отличаться от расчетных значений по данным о содержании элементов в реках и величинах водного стока. Например, истинное поступление растворенных форм некоторых химических элементов в океан может в 2 и большее количество раз превышать оценки без учета процессов на геохимическом барьере река–море [Лисицын, 1994; Гордеев, 2012]. Это позволяет считать процессы трансформации химического состава речного стока в устьевых областях важным фактором миграции вещества в глобальном гидрологическом цикле⁹.

В геохимических исследованиях зоны смешения речных и морских вод безоговорочно преобладают натурные наблюдения, которые направлены, главным образом, на получение сведений о пространственном, реже временном распределении компонентов основного солевого состава, биогенных элементов и микроэлементов в устьях крупных, средних и малых рек. Начиная с середины 60-х гг. прошлого века развитие прецизионных высокочувствительных аналитических методов (нейтронная активация, атомная абсорбция, вольт-инверсионная амперометрия, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой) открыло возможность определения фоновых концентраций широкого круга микроэлементов в небольших по объему пробах. Как отмечалось в недавнем обобщении по геохимии устьевых областей рек мира [Гордеев, 2012], сейчас имеются данные по распределению растворенных форм ~50 химических элементов, присутствующих в водах в ультрамалых концентрациях (микроэлементы), а общее число измеряемых компонентов превысило 60.

⁹ Здесь и далее, если специально не оговорено, для краткости речным (материковым) стоком будем называть речной (материковый) сток растворенных веществ.

Собранный к настоящему времени обширный материал натуральных наблюдений позволил выделить два типа поведения растворенных компонентов в устьях рек: консервативное и неконсервативное [Liss, 1976]. При консервативном поведении концентрация компонента i линейно зависит от величины хлорности (солености), как это должно быть при 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 компонента i располагается либо выше, либо ниже линии консервативного смешения (рис. 4.1), что интерпретируется как следствие процессов, приводящих к поступлению или удалению соответствующего компонента. При пространственном разделении процессов, вызывающих дополнительное поступление или удаление компонента i в зоне смешения речных и морских вод, отклонение его концентрации от линии консервативного поведения может менять направленность.

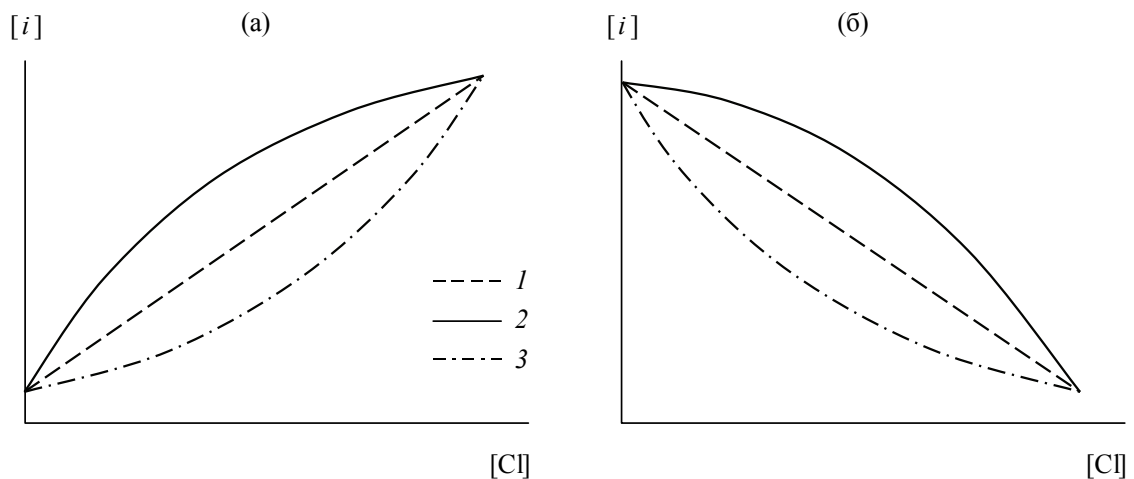


Рис. 4.1. Зависимости концентрации растворенного компонента i от содержания хлоридов при консервативном поведении (1) и наличии процессов дополнительного поступления (2) или удаления (3) данного компонента в зоне смешения речных и морских вод
(а) и (б) – случаи, когда концентрация компонента i в речной воде соответственно ниже или выше, чем в морской воде

Следует отметить, что установленная по данным натуральных наблюдений линейная зависимость концентраций растворенных компонентов от величины хлорности:

$$[i] = a + b[C], \quad (4.1)$$

где a и b – постоянные параметры, не может служить однозначным доказательством консервативности их поведения. Во-первых, линейность зависимости (4.1) для консервативных компонентов строго соблюдается только при смешении двух водных масс, тогда как в случае нахождения в зоне смешения более двух типов вод

она нарушается. Разделение смешивающихся вод на разные модификации может происходить вследствие неодинаковой трансформации материкового стока в проточных и застойных районах устьевых взморий (устья Волги, Кубани и Дона [Савенко и др., 2002, 2014]) или интенсивной разгрузки подземных вод в прибрежной морской акватории (устья рек Черноморского побережья России [Савенко, 2021]). В результате возникает кажущаяся (условная) неконсервативность распределения компонентов, обусловленная пространственной неоднородностью гидродинамической структуры зоны смешения речных и морских вод и выражающаяся в постоянных или периодических отклонениях зависимостей (4.1) от линейного вида. Во-вторых, при высоких абсолютных концентрациях компонентов на речной или морской границах зоны смешения их дополнительное поступление или удаление может быть не обнаружено даже современными аналитическими методами, если изменение концентраций ниже 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 квазиконсервативным [Савенко, 2003].

К процессам, приводящим к неконсервативному распределению растворенных компонентов в устьевых областях рек, 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 [Chester, 2000; Гордеев, 2012]. При наличии только натуральных наблюдений ответственность того или иного процесса за отклонение концентраций компонентов от линии консервативного смешения устанавливается предположительно, исходя из косвенных аргументов.

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. По объему выполненных работ это направление значительно уступает натурным наблюдениям, однако полученные к настоящему времени результаты свидетельствуют о его больших перспективах, особенно при изучении физико-химических механизмов процессов. Например, по данным экспериментальных исследований сделаны количественные оценки роли процессов сорбции–десорбции, коагуляции и флокуляции в трансформации речного стока органического вещества и некоторых макро- и микроэлементов [Kelly,

Liebig, 1934; Бунеев, 1956; Bothner, Carpenter, 1973; Evans, Cutshall, 1973; O'Connor, Kester, 1975; Sholkovitz, 1976; Sayles, Mangelsdorf, 1977, 1979; Sholkovitz, Copland, 1981; Förstner, 1984; Li et al., 1984; Keeney-Kennicutt, Presley, 1986; Mackin, Swider, 1987; Liang, Morgan, 1990; Paalman et al., 1994; Garnier et al., 1996; Turner, 1996; Аплонов, 1997; Hamilton-Taylor et al., 2002; Hatje et al., 2003; Лазарева, Романкевич, 2009; Jones et al., 2012; Shirokova et al., 2017]. Знание механизмов процессов, в свою очередь, составляет основу для компьютерного (математического) моделирования многокомпонентных, многофакторных геосистем, к которым, в частности, принадлежат устья рек.

В устьевых областях рек с давних времен ведется активная хозяйственная деятельность, в том числе рыболовство, рыбоводство и марикультура. В связи с важным хозяйственным значением устьев рек их эколого-гидрохимическому изучению уделяют большое внимание. Это относится, прежде всего, к гидрохимическому режиму биогенных элементов, содержание которых существенно влияет на биологическую продуктивность, а также токсичных микроэлементов и радионуклидов.

Известно, что антропогенное загрязнение рек, водосборы которых включают сильно урбанизированные территории, приближается или уже достигло критического уровня, регламентируемого нормами рыбохозяйственного водопользования. Для устьевых областей рек проблема загрязнения стоит еще более остро. Подавляющее большинство особо токсичных веществ, к которым относятся, например, тяжелые металлы и долгоживущие искусственные радионуклиды, в маломинерализованных речных водах имеет высокие величины коэффициентов сорбционного равновесия (K_d):

$$K_d = m_i/C_i \approx 10^3 \div 10^5, \quad (4.2)$$

где m_i и C_i – соответственно концентрации компонента i в твердой фазе (моль/г) и растворе (моль/мл). В результате значительная часть этих веществ переносится реками в адсорбированной форме в составе взвешенных и влекомых наносов. При увеличении минерализации (солености) в зоне смешения речных и морских вод коэффициенты сорбционного равновесия могут снижаться в десятки и сотни раз, достигая 100–1000 в морской воде с нормальной соленостью. Это приводит к десорбции загрязняющих веществ и может быть причиной возникновения гидрохимических аномалий [Van Der Weijden et al., 1977; Edmond et al., 1978; Li et al., 1984; Paalman et al., 1994; Garnier et al., 1996; Turner, 1996; Coffey et al., 1997]. При этом максимум десорбционной мобилизации загрязнителей может находиться в очень небольшом интервале солености, создавая локальные зоны с крайне неблагоприятными экологическими условиями.

Изложенные соображения позволяют утверждать, что усиление загрязненности рек ведет к непропорциональному росту опасности ухудшения экологического состояния среды в зоне смешения речных и морских вод. Поэтому проблема изучения трансформации химического состава материкового стока в устьевых областях рек приобретает исключительно большое значение.

Предотвращение негативных изменений 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.*

4.2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В зависимости от свойств, содержания и форм нахождения химических элементов в речной и морской воде трансформация химического состава речного стока на геохимическом барьере река–море может проходить при доминировании различных механизмов.

Щелочные, щелочноземельные элементы и аммоний (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+), согласно исследованиям почвоведов, являются главными компонентами поглощенного комплекса всех типов почв. Обобщение результатов натуральных наблюдений и экспериментальных данных показало, что эти компоненты также составляют основу поглощенного комплекса пресноводных и морских донных отложений, причем в первых преобладает кальций, тогда как во вторых – натрий [Савенко, Савенко, 2016]. По разности концентраций компонентов в поглощенном комплексе пресноводных и морских осадков можно определить величины их дополнительного поступления в раствор или удаления из него на геохимическом барьере река–море. Однако традиционные методики анализа состава поглощенного комплекса включают предварительное отмывание водорастворимых солей, которое может проходить не до конца или вызывать изменение содержания поглощенных катионов вследствие смещения сорбционно-десорбционных равновесий. Поскольку количественно оценить указанные побочные эффекты крайне сложно, ими обычно пренебрегают. В связи с этим на первый план выходит разработка методики прямого определения изменения состава поглощенного комплекса пресноводного терригенного материала при его

взаимодействии с морской водой, которая позволит верифицировать полученные ранее результаты.

Для элементов, содержание растворенных форм которых в речных водах в несколько раз и даже на порядок величины ниже такового в морской воде (например, бор и фтор), сорбция на речных взвешах должна резко возрастать при контакте с осолоненными водами. Поэтому можно предположить, что при формально консервативном поведении этих элементов в зоне смешения речных и морских вод сорбционное удаление способно играть важную роль в их геохимическом балансе в океане.

Известно также, что поступление в раствор сильных комплексообразователей (лигандов) приводит, как правило, к резкому снижению коэффициентов сорбционного распределения и мобилизации элементов, сорбированных ранее в условиях отсутствия комплексообразователей. На геохимическом барьере река–море проявление эффекта комплексообразовательной десорбции можно ожидать для урана и ртути. Уран, находящийся в речных и морских водах в форме уранил-ионов, образует прочные карбонатные комплексы, а ртуть дает еще более прочные комплексы с хлорид- и бромид-ионами, концентрации которых в морской воде примерно в 3000 и 1000 раз выше их среднего содержания в водах рек мира.

Перечисленные вопросы физико-химических механизмов трансформации миграционных потоков веществ на геохимическом барьере река–море составили 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.

Результаты исследований, направленных на решение этих задач, опубликованы в работах [Савенко, 2000в, 2000г, 2003, 2007а, 2017, 2019; Савенко, Савенко, 2020; Савенко и др., 2021а; Savenko, Savenko, 2022], обобщение которых выполнено в настоящей главе.

4.3. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Сорбционно-десорбционная трансформация материкового стока главных катионов (Na, K, Mg, Ca), аммония и микроэлементов (Cs, Ba, Mn, Co, Ni, Cd, Tl, Pb) на геохимическом барьере река–море

При участии автора была разработана оригинальная методика, позволяющая максимально снизить влияние побочных факторов при экспериментальном моделировании сорбционно-десорбционных процессов в зоне смешения речных и морских вод [Савенко, 2017, 2019; Савенко, Савенко, 2020; Савенко и др., 2021а; Savenko, Savenko, 2022], суть которой схематично представлена на рис. 4.2.

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‰¹⁰ 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 при их проникновении в морской бассейн (в данном случае факторами химической трансформации будут, например, процессы 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 экспериментах использовали пять образцов пресноводных донных отложений, предварительно отмытых дистиллированной водой от поровых растворов: ил темно-

¹⁰ Для приготовления 105‰ морской воды берут трехкратные количества солей, содержащихся в нормальной 35‰ морской воде [Попов и др., 1979], за вычетом масс солей, содержащихся в двукратном объеме используемой в эксперименте пресной воды, чтобы при смешении одного объема 105‰ морской воды и двух объемов пресной воды состав смешанного раствора точно соответствовал нормальной морской воде с соленостью 35‰.

серый (ручей, Нижегородская обл.), два образца заиленного песка (реки Ремна и Сейма, там же) и два образца ила бурого опесчаненого (оз. Песьво, Тверская обл.). По данным рентгенофазового анализа, глинистые минералы в образцах представлены преимущественно гидрослюдами (40–60%), каолинитом (20–30%) и хлоритом (10–15%). Это близко к относительной распространенности глинистых минералов во взвешенном веществе рек мира, где на долю гидрослюды, смектитовых минералов, каолинита и хлорита приходится в среднем 50, 25, 15 и 10% [Градусов, Чижикова, 1977].

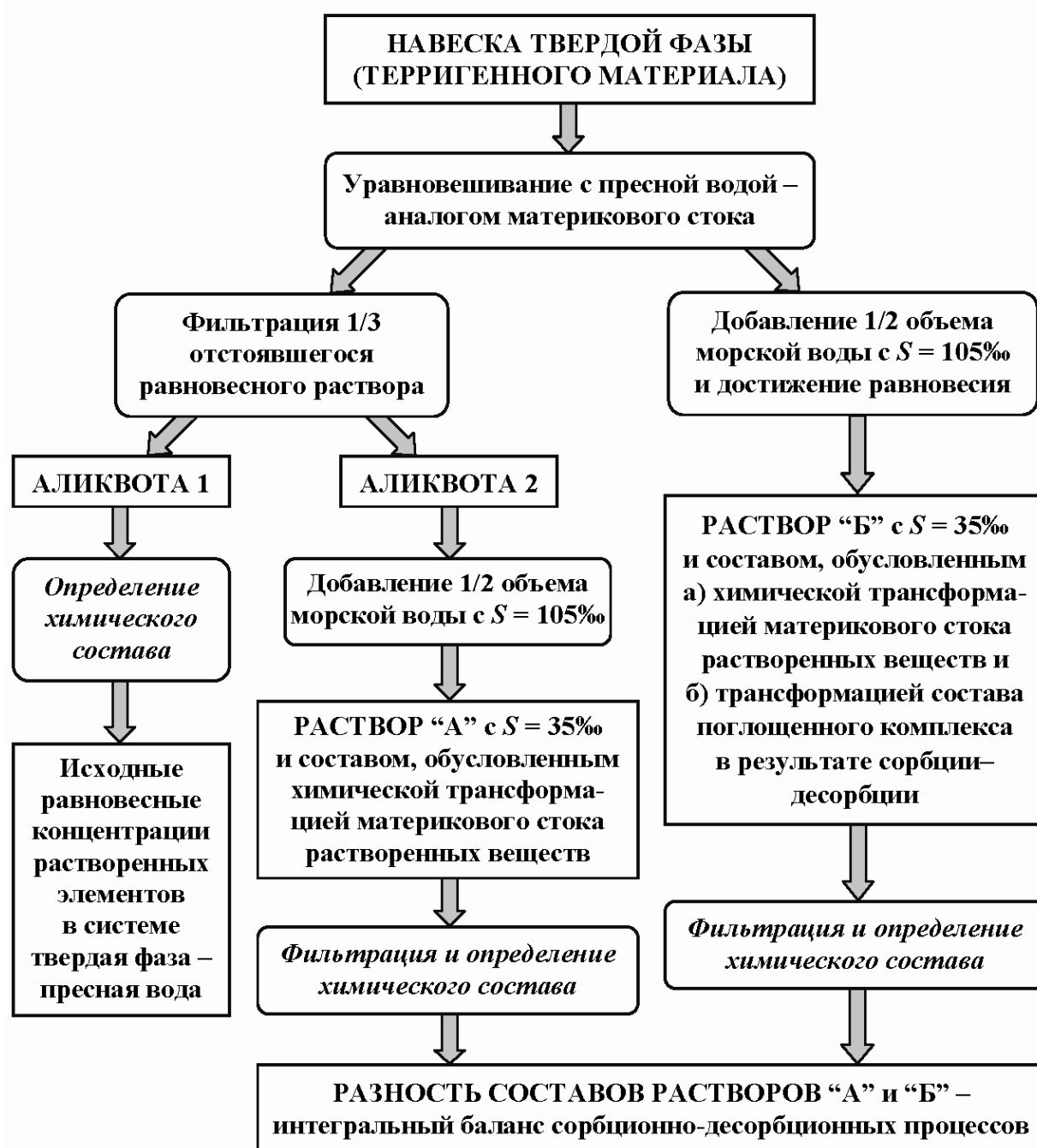


Рис. 4.2. Схема методики экспериментов по моделированию сорбционно-десорбционных процессов в зоне смешения речных и морских вод

В пластиковые емкости помещали по 15 г воздушно сухих осадков и добавляли туда по 150 мл отфильтрованной через запаренный плотный бумажный фильтр 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 воды, содержавшей 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 смешении последней 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.

Сорбционно-десорбционная трансформация материкового стока анионогенных элементов (В, F) на геохимическом барьере река–море

В экспериментах использовали образцы трех глин, сведения о минералогическом составе и удельной площади поверхности которых даны в табл. 4.1. Относительная распространенность глинистых минералов в полиминеральной гжельской глине (48% гидрослюд, 39% смектитовых минералов и 13% каолинита) близка к средним значениям для взвесей рек мира (50% гидрослюд, 25% смектитовых минералов, 15% каолинита и 10% хлорита [Градусов, Чижикова, 1977]). Химический состав образцов глин представлен в табл. 4.2.

Таблица 4.1. Минералогический состав и удельная площадь поверхности образцов глин, использованных в экспериментах, %

Минерал	Глина		
	Каолинитовая, Глуховецкое месторожд. (Украина)	Монтмориллонитовая, Асканское месторожд. (Грузия)	Полиминеральная, Гжельское месторожд., (Московская обл.)
Кварц	9.6	–	27.2
Плагиоклаз	–	1.2	–
Микроклин	–	–	19.7
Мусковит	0.8	–	–
Биотит	–	0.6	–
Гидрослюда	–	–	1.3
Иллит	–	–	23.8
Каолинит	89.6	–	7.1
Смектит	–	–	20.9
Na-монтмориллонит	–	66.1	–
Аморфная фаза	–	32.1	–
Удельная площадь поверхности, м ² /г	8.6	112.7	23.4

Таблица 4.2. Химический состав образцов глин, использованных в экспериментах, %

Компонент	Глина		
	Каолинитовая, Глуховецкое месторожд. (Украина)	Монтмориллонитовая, Асканское месторожд. (Грузия)	Полиминеральная, Гжельское месторожд., (Московская обл.)
SiO ₂	50.16	57.54	66.56
TiO ₂	1.22	0.33	0.81
Al ₂ O ₃	34.29	14.39	16.07
Fe ₂ O ₃	0.35	2.53	2.09
MnO	0.01	0.04	0.01
MgO	0.04	2.89	1.02
CaO	0.07	0.37	0.47
Na ₂ O	0.02	2.35	0.14
K ₂ O	0.35	0.86	5.89
P ₂ O ₅	0.09	0.02	0.06
п.п.п.	13.02	18.02	7.06
Сумма	99.61	99.34	100.18

В морской воде бор присутствует, в основном, в формах H_3BO_3^0 и H_2BO_3^- , и лишь небольшая его часть входит в состав растворенных органических соединений [Виноградов, 1967]. При этом содержание бора в нормальной морской воде (4.5 мг/л [Millero, 2014]) в 450 раз ниже такового в речном стоке (0.010 мг/л [Gaillardet et al., 2014]). Это позволило ограничиться сорбционными экспериментами только с морской водой и заменить природную морскую воду искусственной с соответствующей фиксированной концентрацией бора. 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 перемешивали¹¹, после чего отфильтровывали через запаренный плотный бумажный фильтр. В фильтрате измеряли величину рН и остаточную концентрацию бора.

По сравнению с бором различие концентраций фтора в речном стоке (0.100 мг/л [Гордеев, 2012]) и нормальной морской воде (1.30 мг/л [Millero, 2014]) не так велико (13 раз). Поэтому его сорбцию глинами изучали не только из морской воды, но и из речной (выдержанной в течение 6 мес. и отфильтрованной через плотный бумажный фильтр воды из р. Москвы следующего состава: 0.49, 0.19, 1.28 и 2.70 мг-экв/л натрия, калия, магния и кальция; 0.70, 0.52 и 3.38 мг-экв/л хлоридов, сульфатов и гидрокарбонатов; $M = 340$ мг/л, ХПК = 6.5 мг О/л). Содержание фтора в речной воде изменялось от 1.5 до 6.7 мг/л, в морской воде – от 1.4 до 6.6 мг/л. Повышенные концентрации фтора создавали добавлением переменных количеств 0.05 М раствора NaF. В конические колбы с помещенными туда навесками глин (1 г) добавляли по 100 мл речной или 35‰ морской воды с переменным содержанием фтора. В течение 1.5 мес. пробы интенсивно перемешивали¹², затем отфильтровывали через запаренный плотный бумажный фильтр. В фильтрате определяли величину рН и остаточную концентрацию фтора.

Сорбционно-десорбционная трансформация материкового стока ртути на геохимическом барьере река–море

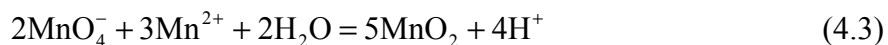
Миграция ртути в поверхностных водах контролируется сорбционно-десорбционными процессами при подчиненном значении фотохимических и биохимических процессов, приводящих к генерации ее летучих соединений.

В опытах по моделированию сорбционно-десорбционных процессов в зоне смешения речных и морских вод использовали охарактеризованные в табл. 4.1 и 4.2

¹¹ Предварительные кинетические эксперименты, проведенные при отношении твердая фаза : раствор, равном 1 : 200, показали, что сорбционное равновесие устанавливается за 5–7 суток.

¹² Предварительные кинетические эксперименты показали, что сорбционное равновесие между фторсодержащими растворами и глинистыми минералами устанавливается за 6–7 суток.

образцы каолинитовой и монтмориллонитовой глин, а также гидрослюдистую глину из Ленинградской обл. с удельной площадью поверхности 58.1 м²/г, состоящую преимущественно из иллита. Кроме того, в лабораторных условиях были синтезированы диоксид марганца и оксигидроксид железа (III). Диоксид марганца был получен путем медленного титрования 0.1 М раствора KMnO₄ 0.1 М раствором MnCl₂:



при сохранении 5%-го избытка перманганата. Оксигидроксид железа (III) был образован в результате самопроизвольного окисления растворенных в 20 л воды из р. Москвы 5.5 г FeSO₄·7H₂O при непрерывной аэрации в течение 4 суток. Удельная площадь поверхности синтезированных образцов диоксида марганца и оксигидроксида железа составила соответственно 59.8 и 221.3 м²/г.

Искусственная морская вода с соленостью 70‰ содержала все главные ионы в двукратных количествах по сравнению с нормальной морской водой [Попов и др., 1979]. Выдержанная и отфильтрованная вода из р. Москвы имела тот же состав, что и в экспериментах с фтором. Сразу после фильтрации в нее вводили раствор Hg(NO₃)₂ с концентрацией ртути 100 мг/л в количестве 0.5 мл на 1 л.

В стеклянные колбы вносили по 0.2 г твердой фазы и по 100 мл москворецкой воды, содержащей 50 мкг Hg/л. После установления сорбционного равновесия через 5 суток в пробы 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 через запаренный плотный бумажный фильтр. В фильтрате измеряли величину рН и концентрацию растворенной ртути.

Сорбционно-десорбционная трансформация материкового стока урана на геохимическом барьере река–море

Эксперименты проводили с образцами каолинитовой, монтмориллонитовой и полиминеральной гжельской глин, минералогический и химический составы которых приведены в табл. 4.1 и 4.2. Для приготовления вод 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 NaHCO₃–Na₂CO₃.

Для каждого образца глин было выполнено по три серии экспериментов с концентрациями урана (VI) в речной и морской воде, равными 2, 4 и 6 мкМ, отдельно для речной воды с нормальным и повышенным рН. Опыты с каолининовой и полиминеральной гжельской глинами проводили при отношении твердая фаза : раствор 1 : 200 (1 г на 200 мл); опыты с монтмориллонитовой глиной в связи с ее сильным влиянием на кислотность растворов – при отношении твердая фаза : раствор 1 : 1000 (0.2 г на 200 мл). Параллельно были поставлены серии холостых опытов, в которых растворы смешивали в тех же пропорциях, что и в основных сериях, но без добавления глин. Время экспозиции составило 2 мес. при интенсивном перемешивании. Перед анализом пробы отфильтровывали через запаренный плотный бумажный фильтр. В фильтрате и холостых опытах определяли величину рН и содержание урана (VI).

4.4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

4.4.1. Сорбционно-десорбционная трансформация материкового стока главных катионов (Na, K, Mg, Ca) на геохимическом барьере река–море

По данным натуральных наблюдений, систематизированных и обобщенных в статье [Савенко, Савенко, 2016], на геохимическом барьере река–море состав поглощенного комплекса терригенного материала претерпевает резкие изменения (табл. 4.3). В поглощенном комплексе твердых веществ материкового стока преобладает кальций (74.8 %-экв) при второстепенной роли магния (17.6 %-экв) и наименьшем вкладе калия и натрия (4.0 и 3.6 %-экв). В морской среде основным компонентом поглощенного комплекса донных отложений является натрий (43.8 %-экв), доли калия и магния по сравнению с материковым стоком заметно выше (до 15.2 и 26.5 %-экв), а количество поглощенного кальция снижено до 14.5 %-экв. В итоге, согласно этим данным, при поступлении терригенного материала в океан ~80% обменного кальция замещается натрием и в меньшей степени калием и магнием из морской воды.

Результаты наших экспериментов [Савенко, Савенко, 2020] по моделированию трансформации состава поглощенного комплекса твердых веществ материкового стока при взаимодействии с морской водой представлены в табл. 4.4. Как показывают полученные данные, ионообменный баланс главных катионов при смене пресноводной среды на морскую соблюдается с высокой точностью. Усредненная сумма количеств выведенных из раствора натрия, калия и магния (–14.67 мг-экв/100 г) практически точно соответствует количеству поступившего в раствор кальция (14.54 мг-экв/100 г): невязка составляет всего 0.9%.

Таблица 4.3. Сравнение состава поглощенного комплекса взвесей и донных отложений рек, водоемов суши, океанов и морей, %-экв^{*}

Материал	Na	K	Mg	Ca
Речные взвеси ^{**}	4.0	5.8	18.8	71.4
Донные отложения рек и водоемов суши ^{**}	3.2	2.2	16.4	78.2
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

^{*} Состав рассчитан как среднее для %-экв, вычисленных по абсолютному содержанию ионов в поглощенном комплексе (мг-экв/100 г) и полученных путем осреднения относительного содержания в %-экв.

^{**} За исключением рек Центральной Азии.

^{***} Среднее для речных взвесей и донных отложений рек и водоемов суши.

Проведенные эксперименты подтверждают распространенную точку зрения, согласно которой замещение обменного кальция натрием является отличительной чертой трансформации поглощенного комплекса пресноводного терригенного материала при его проникновении в морскую среду [Архангельский, Залмазон, 1931; Kelly, Liebig, 1934; Бунеев, 1956; Sayles, Mangelsdorf, 1977, 1979]. Однако для корректного сравнения экспериментальных данных с результатами натуральных наблюдений лучше использовать не абсолютные значения, а их эквивалентные количества, поскольку изменение абсолютных концентраций обменных ионов зависит от величины общей обменной емкости минеральных фаз, которая подвержена сильной изменчивости. Чтобы элиминировать влияние этого фактора, было выполнено нормирование изменения концентраций поглощенных ионов ($\Delta[i]$) на изменение содержания поглощенного кальция ($\Delta[Ca]$) [Савенко, Савенко, 2020]. Отношения $\Delta[i]/\Delta[Ca]$ не зависят от степени дисперсности и других свойств твердых фаз, влияющих на их общую обменную емкость, и однозначно характеризуют процесс химической трансформации поглощенного комплекса.

Сопоставление нормированных на кальций изменений состава поглощенного комплекса терригенного материала (табл. 4.5) показывает хорошее согласие результатов экспериментов и натуральных наблюдений. Переход в растворенное состояние 1.0 мг-экв кальция из обменного комплекса терригенного материала в среднем сопровождается поглощением 0.72, 0.13 и 0.15 мг-экв натрия, калия и магния из морской воды. Это соотношение может применяться для расчета глобального баланса ионного обмена на геохимическом барьере река–море.

Таблица 4.4. Изменение состава поглощенного комплекса пресноводного терригенного материала при взаимодействии с морской водой*

Твердая фаза	Равновесные концентрации $[i]$, мг-экв/л		
	раствор "А" (смешение в отсутствии твердой фазы)	раствор "В" (смешение при наличии твердой фазы)	разность $\Delta[i] = [i]_B - [i]_A$
Na			
Ил темно-серый	480.5	466.8	-13.7
Ил бурый опесчаненый, образец 1	479.6	467.0	-12.6
То же, образец 2	479.1	467.3	-11.8
Заиленный песок, образец 1	479.6	472.1	-7.5
То же, образец 2	479.9	472.1	-7.8
<i>Среднее</i>			<i>-10.68</i>
K			
Ил темно-серый	10.55	8.60	-1.95
Ил бурый опесчаненый, образец 1	10.48	8.76	-1.72
То же, образец 2	10.29	8.68	-1.61
Заиленный песок, образец 1	10.39	9.42	-0.97
То же, образец 2	10.19	9.20	-0.99
<i>Среднее</i>			<i>-1.45</i>
Mg			
Ил темно-серый	110.6	107.4	-3.2
Ил бурый опесчаненый, образец 1	109.0	106.4	-2.6
То же, образец 2	110.1	107.5	-2.6
Заиленный песок, образец 1	109.5	107.5	-2.0
То же, образец 2	111.6	109.3	-2.3
<i>Среднее</i>			<i>-2.54</i>
Ca			
Ил темно-серый	20.56	38.85	18.28
Ил бурый опесчаненый, образец 1	21.15	36.83	15.68
То же, образец 2	20.76	37.44	16.68
Заиленный песок, образец 1	20.82	31.27	10.45
То же, образец 2	20.38	32.01	11.63
<i>Среднее</i>			<i>14.54</i>

* В условиях проведения экспериментов (массовое отношение твердая фаза : раствор 1 : 10) разность концентраций иона i в растворе в мг-экв/л с обратным знаком соответствует изменению содержания данного иона в поглощенном комплексе в мг-экв/100 г.

Таблица 4.5. Нормированное на кальций изменение состава поглощенного комплекса терригенного материала при переходе из пресноводной среды в морскую

Материал	Отношение разности эквивалентных концентраций в растворе $\Delta[i]/\Delta[Ca]$				Ссылка
	Na	K	Mg	Ca	
Терригенный материал материкового стока, натурные наблюдения*	-0.67	-0.19	-0.15	1.00	[Савенко, Савенко, 2016]
Почва и глинистые минералы, экспериментальное моделирование*	-0.77	-0.09	-0.14	1.00	То же
Пресноводные донные отложения, экспериментальное моделирование	-0.73	-0.10	-0.17	1.00	[Савенко, Савенко, 2020]
<i>Среднее</i>	<i>-0.72</i>	<i>-0.13</i>	<i>-0.15</i>	<i>1.00</i>	То же

* Обобщение литературных данных.

Таблица 4.6. Ионнообменный баланс главных катионов на геохимическом барьере река–море [Savenko, Savenko, 2022]

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.

По оценке [Савенко, Савенко, 2016], средняя удельная величина обменной емкости твердых веществ материкового стока равна 28 мг-экв/100 г (280 г-экв/т), а доля кальция в поглощенном комплексе при смене пресноводной среды на морскую снижается с 74.8 до 14.5%. Это обеспечивает переход из поглощенного комплекса в растворенное состояние 168.8 г-экв, или 3.38 кг кальция с каждой тонны поступающего в океан терригенного материала. При наиболее вероятной массе материкового стока твердых веществ 15.0–15.7 млрд т/год [Walling, Webb, 1987; Milliman, 1991; Дедков и

др., 2000] десорбция кальция составляет 50.7–53.1 млн т/год. Отношения разности эквивалентных концентраций растворенных натрия, калия и магния к аналогичной разности концентраций кальция ($\Delta[i]/\Delta[\text{Ca}]$), приведенные в табл. 4.5, позволяют определить глобальный ионообменный баланс катионов основного солевого состава на геохимическом барьере река–море (табл. 4.6). Поступление кальция 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%. Как следует из расчетов, сорбционно-десорбционная трансформация производит заметное изменение стока главных катионов, которое необходимо учитывать в геохимическом балансе океана.

4.4.2. Сорбционно-десорбционная трансформация материкового стока аммония и микроэлементов (Cs, Ba, Mn, Co, Ni, Cd, Tl, Pb) на геохимическом барьере река–море

Результаты экспериментов [Савенко, 2017, 2019; Савенко и др., 2021a] по определению сорбционно-десорбционного баланса аммония и микроэлементов при взаимодействии пресноводных осадков с морской водой представлены в табл. 4.7. Для всех микроэлементов измеренные концентрации растворенных форм как в пресной, так и в морской воде существенно ниже таковых в равновесии с наименее растворимыми твердыми фазами [Савенко, Савенко, 1998, 2009; Савенко, Шаталов, 2000; Савенко, 2001, 2005б; Савенко и др., 2019]. Поэтому процессы осаждения–растворения твердых фаз не могут принимать участие в химической трансформации стока изученных элементов в зоне смешения речных и морских вод, и на первый план выходят биогеохимические процессы и процессы сорбции–десорбции.

Согласно полученным данным, при проникновении пресноводного терригенного материала в морскую среду происходит десорбция аммония, бария, марганца, кобальта, никеля, кадмия и таллия, а также сорбция цезия и свинца. По абсолютным величинам эффект сорбционно-десорбционных процессов в первом приближении пропорционален относительной распространенности микроэлементов¹³:

$$\text{Mn (93.5)} > \text{Ba (13.0)} \gg \text{Ni (0.085)} \approx \text{Co (0.086)} \gg \text{Tl (0.0026)}, \\ \text{Pb (-0.020)} > \text{Cs (-0.0008)}.$$

В табл. 4.7 также видно, что абсолютные значения сорбции и десорбции увеличиваются при переходе от грубозернистых осадков (заиленные пески) к тонкозернистым (илы). Для марганца и никеля различия максимальны (17–18 раз), для кобальта, кадмия, таллия и свинца составляют 5–6 раз, а для аммония, цезия и бария, также как для

¹³ В скобках указаны средние величины десорбции (+) или сорбции (–) в мкг/г (г/г).

главных катионов, не превышают 2.5 раз. Это соответствует известной закономерности увеличения удельной сорбционной емкости твердых фаз по мере возрастания степени их дисперсности и, следовательно, удельной площади поверхности.

Таблица 4.7. Сорбционно-десорбционный баланс аммония и микроэлементов при взаимодействии пресноводного терригенного материала с морской водой*

Твердая фаза	Равновесные концентрации $[i]$, мкг/л			Удельная десорбция (+) или сорбция (-), мкг/г (г/г)
	раствор "А" (смешение в отсутствии твердой фазы)	раствор "В" (смешение при наличии твердой фазы)	разность $\Delta[i] = [i]_B - [i]_A$	
1	2	3	4	5
N-NH ₄				
Ил темно-серый	257	305	48	0.48
Ил бурый опесчаненый, образец 1	179	211	32	0.32
То же, образец 2	185	217	32	0.32
Заиленный песок, образец 1	157	177	20	0.20
То же, образец 2	162	182	20	0.20
<i>Среднее</i>			<i>30</i>	<i>0.30</i>
Cs				
Ил темно-серый	0.198	0.044	-0.154	-0.0015
Ил бурый опесчаненый, образец 1	0.063	0.005	-0.058	-0.0006
То же, образец 2	0.085	0.007	-0.078	-0.0008
Заиленный песок, образец 1	0.099	0.039	-0.060	-0.0006
То же, образец 2	0.080	0.024	-0.056	-0.0006
<i>Среднее</i>			<i>-0.081</i>	<i>-0.0008</i>
Ba				
Ил темно-серый	32	1650	1618	16.2
Ил бурый опесчаненый, образец 1	66	1450	1384	13.8
То же, образец 2	87	1510	1423	14.2
Заиленный песок, образец 1	32	1090	1058	10.6
То же, образец 2	64	1100	1036	10.4
<i>Среднее</i>			<i>1304</i>	<i>13.0</i>
Mn				
Ил темно-серый	1540	17780	16240	162.4
Ил бурый опесчаненый, образец 1	680	13140	12460	124.6
То же, образец 2	880	17110	16230	162.3
Заиленный песок, образец 1	120	1770	1650	16.5
То же, образец 2	80	260	180	1.8
<i>Среднее</i>			<i>9350</i>	<i>93.5</i>

1	2	3	4	5
Co				
Ил темно-серый	1.91	22.15	20.24	0.202
Ил бурый опесчаненый, образец 1	1.25	8.81	7.56	0.076
То же, образец 2	2.13	8.86	6.73	0.067
Заиленный песок, образец 1	0.51	3.70	3.19	0.032
То же, образец 2	0.94	6.47	5.53	0.055
<i>Среднее</i>			8.65	0.086
Ni				
Ил темно-серый	13.92	35.28	21.36	0.214
Ил бурый опесчаненый, образец 1	7.21	17.59	10.38	0.104
То же, образец 2	16.59	24.95	8.36	0.084
Заиленный песок, образец 1	0.71	2.27	1.56	0.016
То же, образец 2	1.97	2.88	0.91	0.009
<i>Среднее</i>			8.51	0.085
Cd				
Ил темно-серый	0.14	7.54	7.40	0.074
Ил бурый опесчаненый, образец 1	0.22	2.61	2.39	0.024
То же, образец 2	0.40	5.65	5.25	0.052
Заиленный песок, образец 1	0.13	2.03	1.90	0.019
То же, образец 2	0.32	0.72	0.40	0.004
<i>Среднее</i>			3.47	0.035
Pb				
Ил темно-серый	0.07	0.50	0.43	0.0043
Ил бурый опесчаненый, образец 1	0.03	0.40	0.37	0.0037
То же, образец 2	0.01	0.33	0.32	0.0032
Заиленный песок, образец 1	0.01	0.10	0.09	0.0009
То же, образец 2	<0.01	0.07	0.07	0.0007
<i>Среднее</i>			0.26	0.0026
Pb				
Ил темно-серый	5.05	0.92	-4.13	-0.041
Ил бурый опесчаненый, образец 1	3.16	0.92	-2.24	-0.022
То же, образец 2	3.39	1.45	-1.94	-0.019
Заиленный песок, образец 1	3.08	2.44	-0.64	-0.006
То же, образец 2	3.22	2.17	-1.05	-0.010
<i>Среднее</i>			-2.00	-0.020

* Массовое отношение твердая фаза : раствор 1 : 10.

Основываясь на экспериментальных данных, можно сделать приближенные оценки трансформации стока растворенных форм аммония и микроэлементов под

влиянием обменных процессов в поглощенном комплексе пресноводного терригенного материала на геохимическом барьере река–море. Путем умножения наиболее вероятной массы материкового стока твердых веществ, равной 15.0–15.7 млрд т/год [Walling, Webb, 1987; Milliman, 1991; Дедков и др., 2000], на средние значения удельной десорбции (сорбции) компонентов i (табл. 4.7) были вычислены количества последних, которые переходят в раствор или, наоборот, удаляются из него в результате протекания сорбционно-десорбционных процессов в зоне смешения речных и морских вод, а затем рассчитан вклад ионного обмена в поступление рассмотренных компонентов в океан в % от их выноса с речным стоком (табл. 4.8).

Таблица 4.8. Поступление растворенных форм аммония и микроэлементов с речным стоком в океан с учетом сорбционно-десорбционных процессов на геохимическом барьере река–море [Savenko, Savenko, 2022]

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	$\frac{4.5}{4.7}$	$\frac{588.5}{588.7}$	0.8
Cs	0.011	0.46	$-\frac{0.012}{0.013}$	$\frac{0.448}{0.447}$	$-\frac{2.6}{2.8}$
Ba	23	959	$\frac{195}{204}$	$\frac{1154}{1163}$	$\frac{20.3}{21.3}$
Mn	34	1420	$\frac{1400}{1470}$	$\frac{2820}{2890}$	$\frac{98.6}{103.5}$
Co	0.15	6.26	$\frac{1.29}{1.35}$	$\frac{7.55}{7.61}$	$\frac{20.6}{21.6}$
Ni	0.80	33.4	$\frac{1.28}{1.33}$	$\frac{34.68}{34.73}$	$\frac{3.8}{4.0}$
Cd	0.08	3.34	$\frac{0.52}{0.55}$	$\frac{3.86}{3.89}$	$\frac{15.6}{16.5}$
Tl	(0.02)	0.83	$\frac{0.039}{0.041}$	$\frac{0.869}{0.871}$	$\frac{4.7}{4.9}$
Pb	0.079	3.29	$-\frac{0.30}{0.31}$	$\frac{2.99}{2.98}$	$-\frac{9.1}{9.4}$

^{*} N-NH₄ [Meubeck, 1993], микроэлементы [Gaillardet et al., 2014].

^{**} Объем водного стока в Мировой океан принят равным 41700 км³/год [Мировой..., 1974].

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

Из табл. 4.8 следует, что при смене пресноводных условий на морские происходит десорбция марганца, кобальта, никеля, кадмия, таллия, бария и аммония в количествах, равных соответственно 99–104, 21–22, 4, 16, 5, 20–21 и 0.8% выноса растворенных форм этих элементов в океан без учета трансформации на геохимическом барьере река–море. Свинец и цезий, напротив, сорбируются и удаляются из раствора, в результате чего глобальный сток их растворенных форм снижается на 9 и 3%. Это позволяет считать, что сорбционно-десорбционные процессы в зоне смешения речных и морских вод приводят к существенной трансформации материкового стока растворенных микроэлементов в океан.

4.4.3. Сорбционно-десорбционная трансформация материкового стока бора на геохимическом барьере река–море

В условиях земной поверхности бор не образует труднорастворимых соединений: как речные, так и морские воды находятся в состоянии сильного недосыщения относительно наименее растворимых боратов щелочноземельных элементов. Соосаждение бора с карбонатом кальция характеризуется низкой эффективностью (коэффициент распределения $\lambda \leq 0.2$ [Okumura et al., 1983a, b]), накопление живыми организмами также незначительно [Виноградов, 2001]. Поэтому трансформация материкового стока растворенного бора на геохимическом барьере река–море определяется, по-видимому, исключительно сорбционно-десорбционными процессами.

Предполагается [Виноградов, 1967], что сорбция бора из морской воды на взвешенном веществе материкового стока является одной из главных расходных статей геохимического баланса этого элемента в океане. Однако сорбционное удаление не отражается на распределении растворенного бора в зоне смешения речных и морских вод, которое формально соответствует консервативному типу¹⁴ [Liss, 1976; Савенко, 2003; Гордеев, 2012 и др.]. В этом случае наиболее достоверную информацию позволяет получить экспериментальное моделирование сорбционного извлечения бора пресноводным терригенным материалом из морской воды при повышенных массовых отношениях твердая фаза : раствор, когда снижение концентрации растворенного бора будет намного превышать погрешность аналитических измерений.

Принято считать, что бор накапливается преимущественно в глинистых минералах, особенно в гидрослюдах, на которых он вначале сорбируется, а затем прочно закрепляется в кристаллической решетке, проникая туда диффузионным путем.

¹⁴ Неконсервативное поведение бора наблюдалось только в устье одной небольшой реки Альды в Южной Англии [Liss, 1976].

Было установлено [Couch, Grim, 1968; Mattigod et al., 1985; Goldberg, Forster, 1991], что сорбция бора на глинистых минералах зависит от величины pH и концентрации растворенных солей. Однако, несмотря на большое количество исследований сорбции бора из водных растворов, лишь в немногих работах использовали морскую воду. Выполненные нами эксперименты [Савенко, 2000в] частично восполнили этот пробел.

В табл. 4.9 приведены результаты экспериментов и вычисленные на их основе значения коэффициента распределения бора между глинами и морской водой:

$$K_{d(B)} = \Gamma_B/[B], \quad (4.4)$$

где Γ_B – удельная сорбция бора, мг/кг; [B] – равновесная концентрация бора в морской воде, мг/л.

Таблица 4.9. Сорбция бора на глинах из морской воды, содержащей 4.50 мг В/л

Содержание твердой фазы, г/л	Равновесная концентрация бора [B], мг/л	Удельная сорбция бора Γ_B , мг/кг	Коэффициент распределения $K_{d(B)}$, л/кг
Каолинистая глина, pH = 7.98±0.02			
0.5	4.48	40	8.9
1.0	4.46	40	8.9
2.5	4.38	48	10.7
5.0	4.30	40	8.9
10.0	4.20	30	6.7
<i>Среднее</i>		<i>40±6</i>	<i>8.8±1.4</i>
Монтмориллонитовая глина, pH = 7.50±0.01			
0.5	4.44	120	26.7
1.0	4.39	110	24.4
2.5	4.26	96	21.3
5.0	4.00	100	22.2
10.0	3.72	78	17.3
<i>Среднее</i>		<i>101±16</i>	<i>22.4±3.5</i>
Полиминеральная гжельская глина, pH = 8.07±0.01			
0.5	4.49	20	4.4
1.0	4.47	30	6.7
2.5	4.44	24	5.3
5.0	4.38	24	5.3
10.0	4.36	14	3.1
<i>Среднее</i>		<i>22±6</i>	<i>5.0±1.3</i>

Обращает внимание, что сорбция бора на монтмориллонитовой глине намного выше, чем на каолиновой и полиминеральной гжельской глинах: средние значения удельного поглощения бора из нормальной морской воды и коэффициента распределения бора для этих образцов составляют соответственно 101, 40 и 22 мг/кг и 22.4, 8.8 и 5.0 л/кг. Наиболее вероятной причиной отмеченных различий служит присутствие в образце монтмориллонитовой глины большого количества (32.1%) рентгеноаморфной фазы, не обнаруженной в других образцах. Это предположение подтверждают результаты работы [Pottenga, 1967], в которой было показано, что измельчение слоистых силикатов (мусковита, биотита, прохлорита и каолинита), сопровождающееся образованием рентгеноаморфного материала, сильно повышает сорбционное поглощение бора. Близкое по порядку величины количество поглощенного бора (6.6 мг/кг) было определено в ходе натурных наблюдений во взвеси р. Миссисипи [Spivack et al., 1987].

По данным проведенных экспериментов можно оценить величину сорбционного удаления бора при взаимодействии пресноводного терригенного материала с морской водой. Вследствие больших различий сорбции бора на использованных образцах глин, возникает необходимость сопоставления их минералогического состава со средней относительной распространенностью глинистых минералов во взвешенном веществе рек мира, поскольку минералы песчано-алевритовой фракции (кварц, полевые шпаты, кальцит) могут сорбировать бор лишь в малых количествах. Как было изложено в разделе 4.3, относительная распространенность глинистых минералов в образце полиминеральной гжельской глины достаточно близко соответствует средним значениям для речных взвесей, что позволяет рассматривать гжельскую глину в качестве аналога твердых веществ материкового стока. Суммарное количество глинистых минералов в гжельской глине (53%) несколько ниже, чем в глобальном стоке твердых веществ (67% [Гордеев, 2012]), однако 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 экспериментально определенного значения удельной сорбции бора гжельской глиной (22 мг/кг) на поправочный коэффициент k_{clay} величина поглощения 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 [Walling, Webb, 1987; Milliman, 1991; Дедков и др., 2000], получим, что в результате сорбции на твердых веществах материкового стока из вод океана ежегодно удаляется 420–440 тыс. т бора.

Сорбция бора монтмориллонитовой глиной (101 мг/кг) примерно в 5 раз выше по сравнению с глиной из Гжельского месторождения, минералогический состав которой за исключением монтмориллонита близок к составу взвесей рек мира. В речных взвесах содержится в среднем 3% монтмориллонита [Иванова, Коновалов, 1971], и с учетом его вклада уточненная величина сорбционного поглощения бора на геохимическом барьере река–море повысится до 453–474 тыс. т/год, что на 8% выше предыдущей оценки.

Другие расходные статьи геохимического баланса бора в океане – соосаждение с карбонатом кальция, сорбционное поглощение детритом и извлечение при вторичных изменениях океанской коры, на которые по данным [Vengosh et al., 1991] приходится соответственно 64, 100 и 140 тыс. т В/год, – приводят к ежегодному удалению еще 304 тыс. т растворенного бора. При использовании уточненной оценки поглощения речными взвесями суммарная величина удаления бора из океана составляет ~760–780 тыс. т/год.

Речной сток бора при его средней концентрации в нем 10.2 мкг/л [Gaillardet et al., 2014] и 18.0 мкг/л [Martin, Meybeck, 1979] и объеме мирового водного стока 41700 км³/год [Мировой..., 1974] равен 425 и 751 тыс. т/год. В последнем случае соблюдается его близкое соответствие сумме расходных статей геохимического баланса. Отсюда следует, что поглощение пресноводным терригенным материалом обеспечивает удаление >60% поступающего в океан растворенного бора. Несмотря на относительно небольшую площадь устьевых взморьев рек, они оказывают определяющее влияние на геохимию бора в океане.

Экспериментальное моделирование сорбции бора на глинистых минералах позволяет выделить третий, квазиконсервативный тип поведения химических элементов в зоне смешения речных и морских вод, при котором их дополнительное поступление или удаление из раствора в результате химических или биологических процессов не вызывает отклонений фактически наблюдаемых концентраций от консервативного распределения и в то же время имеет существенное геохимическое значение.

4.4.4. Сорбционно-десорбционная трансформация материкового стока фтора на геохимическом барьере река–море

В зоне гипергенеза фтор образует труднорастворимые минералы флюорит CaF_2 ($\lg L^0 = -10.40$) и фторапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ($\lg L^0 = -60.85$), которые в речных и морских водах химическим путем осаждаться не могут в силу довольно низкого содержания

растворенных фторидов и высокой величины предельного пересыщения [Савенко, Савенко, 2005, 2019]. В фито- и зоопланктоне фтор в больших количествах не накапливается [Виноградов, 2001]. При соосаждении с карбонатом кальция коэффициент распределения фтора намного меньше единицы [Okumura et al., 1983a, b]. Поэтому, как и для бора, сорбционно-десорбционные процессы служат главным фактором, контролирующим миграцию фтора в зоне смешения речных и морских вод.

По данным натуральных наблюдений распределение фтора в устьевых областях рек мира соответствует консервативному типу [Liss, 1976; Савенко, 2003; Гордеев, 2012 и др.], что, однако, не является однозначным доказательством отсутствия трансформации его стока на геохимическом барьере река–море, поскольку в морской части зоны смешения вклад сорбционного удаления может быть меньше точности аналитических методов вследствие возрастания абсолютных концентраций в растворе и снижения содержания взвешенного вещества.

Таблица 4.10. Сорбция фтора на глинах из речной воды*

Концентрация фтора, мг/л		Удельная сорбция фтора Γ_F , мг/кг	Коэффициент распределения $K_{d(F)}$, л/кг
исходная $[F]_{исх}$	равновесная $[F]$		
Каолинитовая глина, pH = 8.30±0.08			
1.47	1.20	27.4	22.8
2.41	2.09	31.6	15.1
4.09	3.57	51.7	14.5
5.35	4.69	65.8	14.0
6.68	5.80	88.1	15.2
Монтмориллонитовая глина, pH = 7.43±0.01			
1.47	0.609	86.1	141
2.41	1.04	137	132
4.09	1.85	224	121
5.35	2.59	276	107
6.68	3.38	330	97.6
Полиминеральная гжельская глина, pH = 8.43±0.03			
1.47	1.32	14.7	11.1
2.41	2.15	26.3	12.2
4.09	3.70	38.8	10.5
5.35	4.96	39.0	7.86
6.68	6.29	39.4	6.26

* Массовое отношение твердая фаза : раствор 1 : 100.

Результаты проведенных нами экспериментов [Савенко, 2003] по изучению сорбции фтора на каолининовой, монтмориллонитовой и полиминеральной гжельской глинах из речной и морской воды (табл. 4.10 и 4.11) показали, что с ростом равновесной концентрации фтора $[F]$ для всех образцов происходит увеличение его удельной сорбции Γ_F (рис. 4.3) и обусловленное нелинейным характером этой зависимости снижение коэффициента распределения фтора между твердой фазой и раствором:

$$K_{d(F)} = \Gamma_F/[F]. \quad (4.5)$$

Наибольшей сорбционной способностью в отношении фтора обладает монтмориллонитовая глина, для которой значения $K_{d(F)}$ в опытах с речной водой выше таковых для каолининовой и гжельской глин на порядок величины, а в опытах с морской водой – на 2 порядка. Установленные различия связаны с присутствием в образце монтмориллонитовой глины 32.1% рентгеноаморфного материала с высокой емкостью поглощенного комплекса.

Таблица 4.11. Сорбция фтора на глинах из морской воды *

Концентрация фтора, мг/л		Удельная сорбция фтора Γ_F , мг/кг	Коэффициент распределения $K_{d(F)}$, л/кг
исходная $[F]_{исх}$	равновесная $[F]$		
Каолининовая глина, pH = 7.94±0.10			
1.43	1.10	32.6	29.6
2.22	1.88	34.3	18.2
4.15	3.77	37.6	9.97
5.14	4.76	38.3	8.05
6.59	6.16	43.0	6.98
Монтмориллонитовая глина, pH = 7.95±0.04			
1.43	0.067	136	2030
2.22	0.151	207	1371
4.15	0.256	389	1520
5.14	0.448	469	1047
6.59	0.513	608	1185
Полиминеральная гжельская глина, pH = 7.91±0.10			
1.43	1.28	15.4	12.0
2.22	2.00	22.0	11.0
4.15	3.81	34.1	8.95
5.14	4.87	27.4	5.63
6.59	5.94	64.9	10.9

* Массовое отношение твердая фаза : раствор 1 : 100.

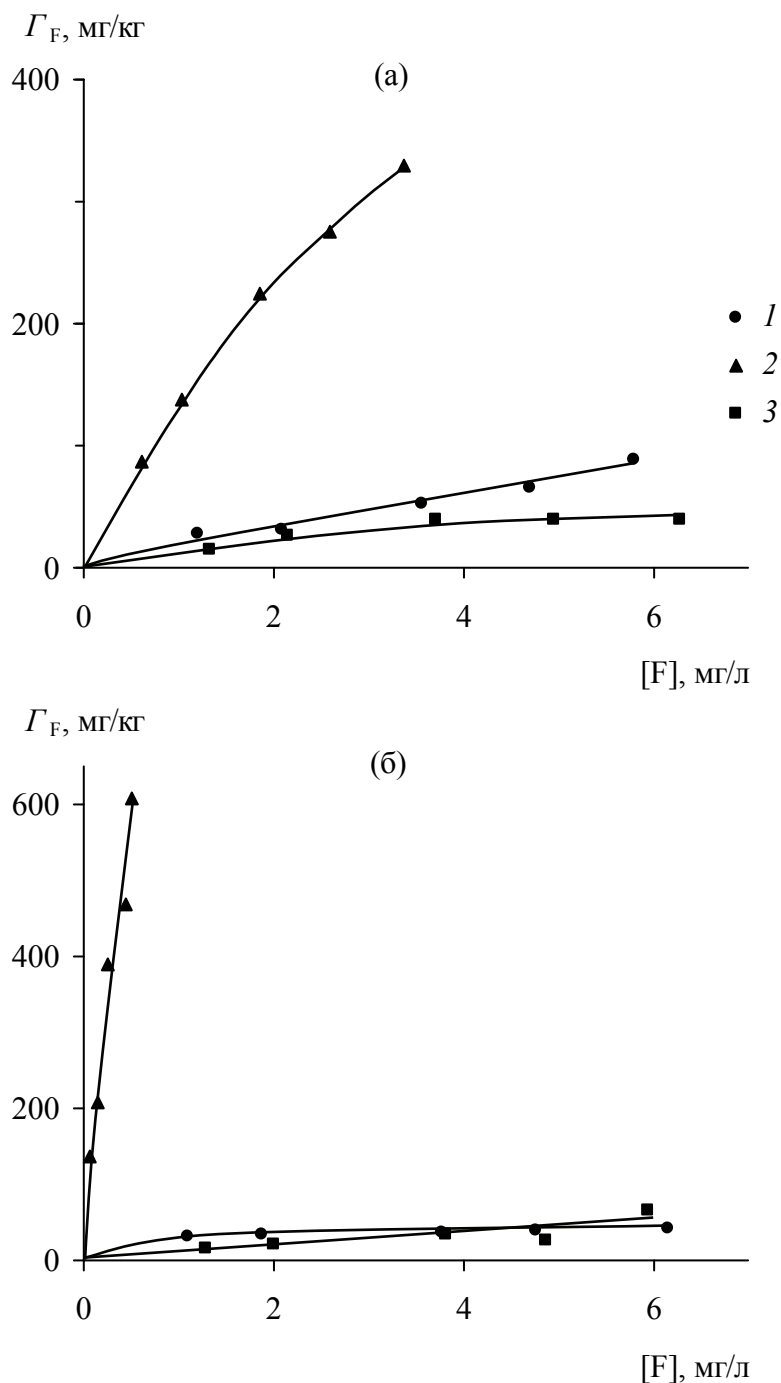


Рис. 4.3. Зависимость удельной сорбции фтора на глинах из речной (а) и морской (б) воды от концентрации фтора в равновесном растворе

1 – каолинистая глина, 2 – монтмориллонитовая глина, 3 – полиминеральная гжельская глина

Для оценки потерь растворенного фтора при взаимодействии терригенного материала с морской водой необходимо определить параметры сорбционного равновесия, описывающегося, например, изотермой Лэнгмюра:

$$\Gamma_F = \Gamma_{\infty(F)} \frac{K_F [F]}{1 + K_F [F]}, \quad (4.6)$$

где Γ_F и $\Gamma_{\infty(F)}$ – соответственно удельная и максимальная удельная сорбция фтора, мг/кг; $[F]$ – концентрация фтора в равновесном с глинами растворе, мг/л; K_F – константа сорбционного равновесия. После приведения уравнения (4.6) к линейному виду

$$1/\Gamma_F = a + b/[F], \quad (4.7)$$

где $a = 1/\Gamma_{\infty(F)}$ и $b = 1/(\Gamma_{\infty(F)}K_F)$, по экспериментальным данным были найдены значения параметров a и b , а затем $\Gamma_{\infty(F)}$ и K_F для изученных образцов глин (табл. 4.12). Как показали расчеты, переход из пресноводной среды в морскую сопровождается снижением максимальной удельной сорбции фтора и увеличением константы сорбционного равновесия.

Таблица 4.12. Значения параметров a , b и коэффициента корреляции r в уравнении (4.7) и рассчитанных на их основе параметров сорбционного равновесия $\Gamma_{\infty(F)}$ и K_F

Глина	pH	$a \cdot 10^3$	$b \cdot 10^3$	r^*	$\Gamma_{\infty(F)}$, мг/кг	K_F
Речная вода						
Каолинитовая	8.30	8.00	37.4	0.943	125	0.214
Монтмориллонитовая	7.43	1.10	6.39	0.999	909	0.172
Полиминеральная гжельская	8.43	9.49	73.2	0.973	105	0.130
Морская вода						
Каолинитовая	7.94	23.6	8.46	0.914	42.4	2.79
Монтмориллонитовая	7.95	1.14	0.432	0.979	877	2.64
Полиминеральная гжельская	7.91	12.5	67.3	0.934	80.0	0.186

* Коэффициенты парной корреляции рассчитаны для 5 проб; значимый коэффициент корреляции составляет 0.878 при $p < 0.05$.

Таблица 4.13. Сорбционное поглощение фтора при взаимодействии пресноводного терригенного материала с морской водой

Глина	Удельная сорбция фтора Γ_F , мг/кг		
	речная вода	морская вода	разность
Каолинитовая	2.6	33.2	30.6
Монтмориллонитовая	15.4	679.2	663.8
Полиминеральная гжельская	1.4	15.6	14.2

С использованием полученных значений параметров сорбционного равновесия $\Gamma_{\infty(F)}$ и K_F было вычислено количество фтора, которое изымается терригенным материалом при взаимодействии с морской водой (табл. 4.13). При средней концентрации фтора в речном стоке 0.100 мг/л [Гордеев, 2012] 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 [Millero, 2014], сорбция фтора этими образцами глин 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.

Учет изменчивости сорбционного поглощения фтора глинами в зависимости от их минералогического состава и степени дисперсности проводили согласно допущениям, принятым для экспериментов с бором (см. раздел 4.4.3). По относительной распространенности глинистых минералов в первом приближении считаем аналогом твердых веществ материкового стока полиминеральную гжельскую глину. Умножив результирующее значение сорбции фтора при смене пресноводных условий на морские (14.2 мг/кг) на поправочный коэффициент для массовой доли пелитовой фракции в этом образце ($k_{\text{clay}} = 1.26$), получим величину сорбционной трансформации материкового стока фтора на геохимическом барьере река–море, равную 17.9 мг/кг. При наиболее вероятной массе выносимых в океан с материков твердых веществ 15.0–15.7 млрд т/год [Walling, Webb, 1987; Milliman, 1991; Дедков и др., 2000] это приводит к ежегодному удалению из морской воды 268–281 тыс. т фтора. Сорбционное поглощение фтора монтмориллонитовой глиной превышает таковое для каолинитовой и гжельской глин в 20–50 раз (табл. 4.13). Поэтому добавление вклада монтмориллонита при его среднем содержании в речных взвесах 3% [Иванова, Коновалов, 1971] увеличивает оценку сорбционного поглощения фтора в зоне смешения речных и морских вод более чем в 2 раза: до 559–578 тыс. т/год.

Экспериментальные данные в совокупности с литературными сведениями о величине и минералогическом составе стока твердых веществ дают достаточно широкий диапазон количеств извлекаемого из морской воды фтора в результате сорбции на пресноводном терригенном материале: от 268–281 до 559–578 тыс. т/год. Это составляет 6–14% поступления растворенного фтора с речным стоком, равного 4.17 млн т/год при средней концентрации фтора в нем 0.100 мг/л [Гордеев, 2012] и объеме мирового водного стока 41700 км³/год [Мировой..., 1974]. Верхний предел сорбции фтора, рассчитанный с учетом вклада монтмориллонита, по-видимому, ближе к действительности. При более длительном взаимодействии с морской водой, вероятно, будет происходить дальнейшее поглощение фтора речными взвесами за счет изоморфного замещения гидроксил-ионов фторидами в кристаллической решетке глинистых минералов.

Наряду с сорбцией речными взвесями, протекают и другие процессы удаления растворенного фтора из морской воды: сорбция и соосаждение с аутигенными биогенными минералами (карбонатом кальция, апатитом и опалом), а также вынос из океана в составе морских аэрозолей. По расчетам [Carpenter, 1969], сорбция и соосаждение с карбонатом кальция, апатитом и биогенным кремнеземом (опалом) из вод океана обеспечивает ежегодное удаление соответственно 400, 260 и 15 тыс. т фтора, что в сумме составляет 675 тыс. т/год, или 16% привноса растворенного фтора реками. Вынос фтора из океана в составе морских аэрозолей оценивается В.С. Савенко [1976] в 740 тыс. т/год, что составляет 18% поступления фтора с материковым стоком. Эти процессы существенно снижают величину возможного поглощения фтора из морской воды в результате вхождения в кристаллическую решетку терригенных глинистых минералов, на долю которого, исходя из принципа равенства приходной и расходной статей геохимического баланса, должно приходиться ~50% поступления растворенного фтора.

Таким образом, сорбционное поглощение фтора взвешенным веществом материкового стока играет значимую роль в геохимическом балансе этого элемента в океане. При этом наблюдаемый в устьевых областях рек консервативный тип распределения растворенного фтора не может служить доказательством его геохимической инертности и, в частности, отсутствия сорбционного извлечения речными взвесями из морской воды.

4.4.5. Сорбционно-десорбционная трансформация материкового стока ртути на геохимическом барьере река–море

Ртуть и ее соединения обладают сильной токсичностью и относятся к наиболее опасным загрязняющим веществам. Особый интерес представляет поведение ртути в устьевых областях рек, где благодаря образованию прочных галогенидных комплексов можно ожидать резкое изменение миграционной подвижности этого элемента. В речных водах ~50% ртути адсорбировано на взвесьях [Вижин и др., 1990], при проникновении которых в морскую среду значительная ее часть может переходить в растворенное состояние [Bilinski et al., 1991; Duarte et al., 1991; Leermakers et al., 1995]. По данным натурных наблюдений оценка роли сорбционно-десорбционной трансформации стока ртути на геохимическом барьере река–море затруднена вследствие одновременного протекания многих процессов, поэтому мы попытались прояснить этот вопрос экспериментально.

Таблица 4.14. Зависимость десорбции ртути с различных твердых фаз от солености*

Соленость S_s , ‰	Концентрация ртути, мкг/л		Удельная сорбция ртути Γ_{Hg} , мкг/г	Коэффициент распределения $K_{d(\text{Hg})}$, л/г	Десорбция ртути D_{Hg} , %
	исходная [Hg] _{исх}	равновесная [Hg]			
Каолинитовая глина, pH = 7.10±0.18					
0.17**	25.0	11.7	13.3	1.14	0
3.5	«	14.8	10.2	0.69	23.3
7.0	«	16.1	8.9	0.55	33.1
14.0	«	17.1	7.9	0.46	40.6
21.0	«	17.6	7.4	0.42	44.4
28.0	«	18.0	7.0	0.39	47.4
35.0	«	18.3	6.7	0.37	49.6
Монтмориллонитовая глина, pH = 7.62±0.20					
0.17**	25.0	6.1	18.9	3.10	0
3.5	«	10.8	14.2	1.31	24.9
7.0	«	14.4	10.6	0.74	43.9
14.0	«	16.5	8.5	0.51	55.0
21.0	«	18.7	6.3	0.34	66.7
28.0	«	19.2	5.8	0.30	69.3
35.0	«	20.1	4.9	0.24	74.1
Гидрослюдистая глина, pH = 8.07±0.30					
0.17**	25.0	10.1	14.9	1.48	0
3.5	«	13.3	11.7	0.88	21.5
7.0	«	15.1	9.9	0.66	33.6
14.0	«	16.6	8.4	0.51	43.6
21.0	«	17.0	8.0	0.47	46.3
28.0	«	17.3	7.7	0.45	48.3
35.0	«	17.2	7.8	0.45	47.7
Оксигидроксид железа (III), pH = 7.97±0.18					
0.17**	25.0	6.5	18.5	2.85	0
3.5	«	9.0	16.0	1.78	13.5
7.0	«	10.0	15.0	1.50	18.9
14.0	«	11.0	14.0	1.27	24.3
21.0	«	11.7	13.3	1.14	28.1
28.0	«	9.7	15.3	1.58	17.3
35.0	«	9.7	15.3	1.58	17.3
Диоксид марганца, pH = 7.49±0.28					
0.17**	25.0	11.5	13.5	1.17	0
3.5	«	19.7	5.3	0.27	60.7
7.0	«	20.7	4.3	0.21	68.1
14.0	«	21.3	3.7	0.17	72.6
21.0	«	20.7	4.3	0.21	68.1
28.0	«	20.0	5.0	0.25	63.0
35.0	«	19.0	6.0	0.31	55.6

* Массовое отношение твердая фаза : раствор 1 : 1000.

** Соответствует минерализации разбавленной в 2 раза речной воды, г/л.

Результаты экспериментов [Савенко, 2000г] представлены в табл. 4.14, откуда видно, что по величине удельного поглощения ртути единицей массы сорбента из речной воды использованные образцы располагаются в ряд:

монтмориллонитовая глина > оксигидроксид железа (III) > гидрослюдистая глина > > диоксид марганца > каолининовая глина.

При увеличении солености наблюдается возрастание равновесных концентраций ртути в растворе, что в условиях экспериментов могло быть связано только с ее десорбцией из поглощенного комплекса твердых фаз (D_{Hg} , %), рассчитанной по разности удельной сорбции из речной воды ($\Gamma_{\text{Hg}(r)}$) и из смесей речной и морской воды разной солености ($\Gamma_{\text{Hg}(s)}$):

$$D_{\text{Hg}} = 100 \frac{\Gamma_{\text{Hg}(r)} - \Gamma_{\text{Hg}(s)}}{\Gamma_{\text{Hg}(r)}}. \quad (4.8)$$

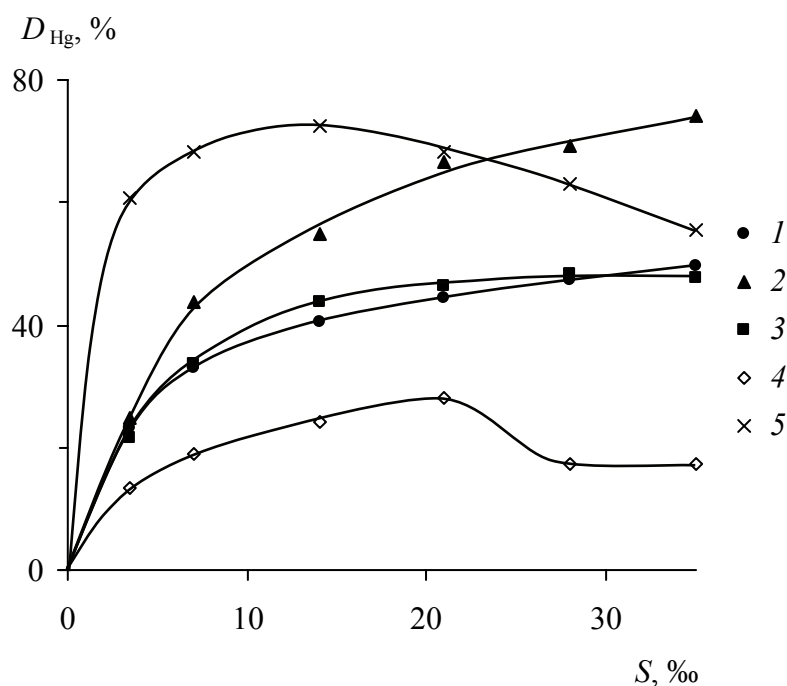


Рис. 4.4. Зависимость десорбции ртути с различных твердых фаз от солености смесей речной и морской воды

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

Для природных глин эта тенденция сохраняется вплоть до морской границы зоны смешения (рис. 4.4). С ростом солености от 3.5 до 35% десорбция ртути усиливается более чем в 2 раза: с 24.9 до 74.1, с 23.3 до 49.6 и с 21.5 до 47.7% соответственно для монтмориллонитовой, каолининовой и гидрослюдистой глин. Для оксигидроксида железа (III) и диоксида марганца зависимость имеет сложную форму: в

интервале солености 15–20‰ десорбция ртути достигает максимума, а при дальнейшем осолонении немного снижается. При этом интенсивность десорбции с диоксида марганца (от 55.6 до 72.6%) сравнима с таковой для монтмориллонитовой глины, тогда как оксигидроксид железа, несмотря на большую удельную площадь поверхности (221.3 м²/г), характеризуется наименьшей десорбционной способностью (от 13.5 до 28.1%).

Причиной уменьшения десорбции ртути с оксигидроксида железа (III) и диоксида марганца в области высокой солености, по-видимому, служит суперпозиция изотерм сорбции ее различных форм (Hg^{2+} , HgCl^+ , HgCl_2^0 , HgCl_3^- , HgCl_4^{2-}), соотношение которых в процессе смешения речных и морских вод меняется. Общая сорбция растворенного компонента, определяемая аналитическими методами (Γ), представляет собой сумму сорбционного удаления всех его $i = 1 \dots n$ форм:

$$\Gamma = \sum_{i=1}^n \Gamma_i. \quad (4.9)$$

Даже в простейшем случае линейной связи между Γ_i и концентрацией i -й формы компонента в растворе [i]

$$\Gamma_i = K_i [i], \quad (4.10)$$

которая обычно реализуется в области низких концентраций, изменение соотношения различных форм нахождения компонента при неодинаковых величинах константы сорбционного равновесия K_i может привести к появлению экстремума общей сорбции при промежуточной солености, что и было нами установлено для исследованных твердых фаз.

На рис. 4.5 показана зависимость коэффициента распределения ртути $K_{d(\text{Hg})}$, равного отношению равновесных концентраций ее сорбированной и растворенной форм:

$$K_{d(\text{Hg})} = \Gamma_{\text{Hg}} / [\text{Hg}], \quad (4.11)$$

от солености. Наибольшие значения $K_{d(\text{Hg})}$ принимает в опытах с речной водой, тогда как при увеличении доли морской воды в смеси происходит его экспоненциальное снижение, асимптотически приближающееся к неким постоянным для каждой твердой фазы значениям, отражая поступление части ртути в раствор в результате десорбции из поглощенного комплекса. Аналогичное уменьшение $K_{d(\text{Hg})}$ с возрастанием солености эстуарных вод отмечалось для карбоната кальция [Bilinski et al., 1991].

Проведенные эксперименты позволяют утверждать, что при контакте речных взвесей с морской водой в растворенное состояние переходит до 50–70%

сорбированной на них ртути. В силу этого десорбцию из поглощенного комплекса пресноводного терригенного материала следует рассматривать как один из главных факторов, контролирующих миграцию ртути в устьевых областях рек.

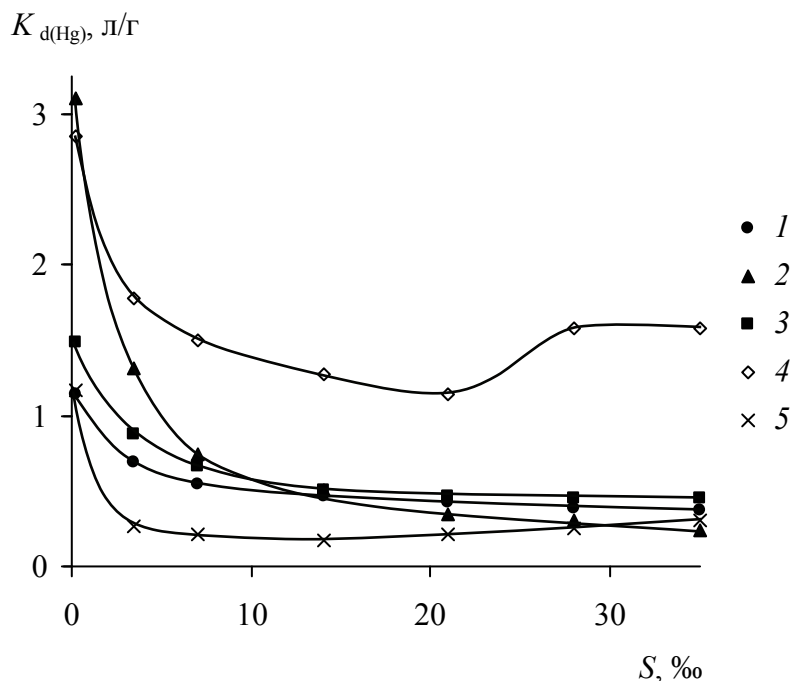


Рис. 4.5. Зависимость коэффициента распределения ртути между поглощенным комплексом твердых фаз и раствором от солености смесей речной и морской воды

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

4.4.6. Сорбционно-десорбционная трансформация материкового стока урана на геохимическом барьере река–море

Содержание урана (VI) в морской воде и поверхностных водах суши, как и основной массы микроэлементов с невысокими коэффициентами биологического накопления, определяется сорбционно-десорбционными равновесиями. В большинстве устьев рек мира поведение урана консервативно [Borole et al., 1977, 1979; Martin et al., 1978a, b; Löfvendahl, 1987; Toole et al., 1987; Ray et al., 1995; Бреховских и др., 2005; Савенко и др., 2011, 2014, 2016; Савенко, Покровский, 2014, 2019, 2020, 2021]. Вместе с тем в устьевых областях рек Шаранта (Франция) и Форт (Шотландия) [Martin et al., 1978a; Toole et al., 1987], а также в Делавэрском и Чесапикском заливах (США) [Sarin, Church, 1994; Church et al., 1996] отмечалось удаление значительных количеств растворенного урана. Удаление урана в зонах смешения рек Шаранта и Форт предположительно связывалось с сорбцией на речных взвешах. Имобилизация в

соляных маршах Делавэрского и Чесапикского заливов могла происходить в результате соосаждения урана (IV), образующегося при восстановлении урана (VI) соединениями серы и (или) органическим веществом, с флоккулами органического вещества или автохтонными оксигидроксидами железа. В эстуарии р. Мезень, напротив, установлен сравнимый с выносом речным стоком десорбционный поток урана, обусловленный продолжительным контактом терригенного материала с осолоненными водами под воздействием приливов [Савенко и др., 2016, 2019]. При этом даже в случае формально консервативного поведения не исключена возможность сорбционно-десорбционной трансформации стока урана в зоне смешения речных и морских вод, которую не удастся обнаружить по данным натурных наблюдений из-за низкого содержания взвешенного вещества, недостаточного для аналитически значимого изменения состава раствора.

Согласно приведенным в табл. 4.15 результатам экспериментального моделирования взаимодействия содержащих уран (VI) вод разной солености с основными терригенными глинистыми минералами, которыми представлены взвешенные наносы материкового стока [Савенко, 2007a], при смешении неизменной речной воды с морской водой величина рН нелинейно возрастала, тогда как при использовании речной воды с добавлением раствора $\text{NaHCO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ – линейно снижалась (рис. 4.6).

Таблица 4.15. Изменение величины рН и концентрации растворенного урана (VI) в экспериментах по моделированию взаимодействия пресноводного терригенного материала с водами разной солености*

Доля морской воды	Соленость S , ‰	Равновесный рН	Концентрация урана (VI), мкМ		Коэффициент распределения $K_{d(U)}$, л/г
			исходная $[\text{U(VI)}]_{\text{исх}}$	равновесная $[\text{U(VI)}]$	
1	2	3	4	5	6
Каолинистая глина, неизменная речная вода					
0	0.34	7.99	2.00	1.67	0.040
0.25	9.0	8.11	2.00	1.70	0.035
0.50	17.7	8.14	2.00	1.77	0.026
0.75	26.3	8.16	2.00	1.82	0.019
1.00	35.0	8.18	1.99	1.88	0.013
0	0.34	8.02	3.99	3.24	0.046
0.25	9.0	8.12	4.01	3.42	0.034
0.50	17.7	8.15	3.99	3.59	0.022
0.75	26.3	8.16	4.00	3.71	0.016
1.00	35.0	8.17	4.02	3.78	0.012

1	2	3	4	5	6
0	0.34	8.02	6.00	4.87	0.047
0.25	9.0	8.12	6.00	5.10	0.035
0.50	17.7	8.15	6.00	5.39	0.023
0.75	26.3	8.16	5.99	5.57	0.015
1.00	35.0	8.18	6.00	5.60	0.014
То же, речная вода с повышенным рН					
0	0.34	8.50	2.00	1.77	0.026
0.25	9.0	8.31	2.00	1.80	0.022
0.50	17.7	8.20	2.00	1.83	0.019
0.75	26.3	8.07	2.00	1.87	0.014
1.00	35.0	7.94	2.00	1.92	0.008
0	0.34	8.50	4.00	3.56	0.025
0.25	9.0	8.29	4.00	3.61	0.022
0.50	17.7	8.19	4.00	3.68	0.017
0.75	26.3	8.06	4.00	3.74	0.014
1.00	35.0	7.97	4.00	3.84	0.008
0	0.34	8.50	5.99	5.34	0.024
0.25	9.0	8.31	6.00	5.47	0.019
0.50	17.7	8.19	6.00	5.55	0.016
0.75	26.3	8.07	6.00	5.59	0.015
1.00	35.0	7.95	6.00	5.73	0.010
Монтмориллонитовая глина, неизменная речная вода					
0	0.34	7.90	2.00	1.20	0.664
0.25	9.0	8.00	1.99	1.33	0.497
0.50	17.7	8.04	1.98	1.38	0.435
0.75	26.3	8.08	2.00	1.55	0.290
1.00	35.0	8.09	1.99	1.65	0.203
0	0.34	7.89	4.00	2.45	0.633
0.25	9.0	7.99	4.02	2.52	0.596
0.50	17.7	8.05	4.04	2.82	0.434
0.75	26.3	8.08	4.00	2.99	0.336
1.00	35.0	8.11	4.03	3.27	0.233
0	0.34	7.88	5.99	3.77	0.590
0.25	9.0	7.99	5.99	3.91	0.531
0.50	17.7	8.05	5.98	4.35	0.377
0.75	26.3	8.08	6.00	4.55	0.319
1.00	35.0	8.10	5.99	4.81	0.245
То же, речная вода с повышенным рН					
0	0.34	8.41	2.00	1.95	0.024
0.25	9.0	8.34	1.99	1.82	0.094
0.50	17.7	8.24	1.98	1.72	0.152
0.75	26.3	8.17	2.00	1.65	0.212
1.00	35.0	8.08	1.99	1.58	0.255

1	2	3	4	5	6
0	0.34	8.43	4.00	3.86	0.038
0.25	9.0	8.35	4.02	3.71	0.081
0.50	17.7	8.25	4.04	3.62	0.118
0.75	26.3	8.17	4.00	3.29	0.217
1.00	35.0	8.09	4.03	3.33	0.211
0	0.34	8.43	5.99	5.80	0.033
0.25	9.0	8.34	5.99	5.54	0.081
0.50	17.7	8.25	5.98	5.30	0.130
0.75	26.3	8.16	6.00	5.06	0.185
1.00	35.0	8.08	5.99	4.82	0.241
Полиминеральная гжельская глина, неизменная речная вода					
0	0.34	7.96	2.00	1.77	0.026
0.25	9.0	8.05	2.00	1.78	0.024
0.50	17.7	8.11	2.00	1.78	0.024
0.75	26.3	8.13	2.00	1.81	0.021
1.00	35.0	8.15	1.99	1.85	0.016
0	0.34	7.96	3.99	3.54	0.026
0.25	9.0	8.07	4.01	3.54	0.026
0.50	17.7	8.11	3.99	3.61	0.021
0.75	26.3	8.13	4.00	3.68	0.017
1.00	35.0	8.16	4.02	3.71	0.017
0	0.34	7.97	6.00	5.29	0.027
0.25	9.0	8.09	6.00	5.40	0.022
0.50	17.7	8.11	6.00	5.48	0.019
0.75	26.3	8.13	5.99	5.57	0.015
1.00	35.0	8.17	6.00	5.51	0.018
То же, речная вода с повышенным рН					
0	0.34	8.52	2.00	1.97	0.003
0.25	9.0	8.31	2.00	1.82	0.020
0.50	17.7	8.20	2.00	1.80	0.022
0.75	26.3	8.06	2.00	1.89	0.012
1.00	35.0	7.97	2.00	1.93	0.007
0	0.34	8.52	4.00	3.99	0.001
0.25	9.0	8.31	4.00	3.66	0.019
0.50	17.7	8.20	4.00	3.64	0.020
0.75	26.3	8.06	4.00	3.69	0.017
1.00	35.0	7.97	4.00	3.74	0.014
0	0.34	8.53	5.99	5.97	0.001
0.25	9.0	8.32	6.00	5.62	0.013
0.50	17.7	8.20	6.00	5.52	0.017
0.75	26.3	8.06	6.00	5.60	0.014
1.00	35.0	7.95	6.00	5.73	0.010

* Для каолиновой и полиминеральной гжельской глин массовое отношение твердая фаза : раствор равно 1 : 200, для монтмориллонитовой глины – 1 : 1000.

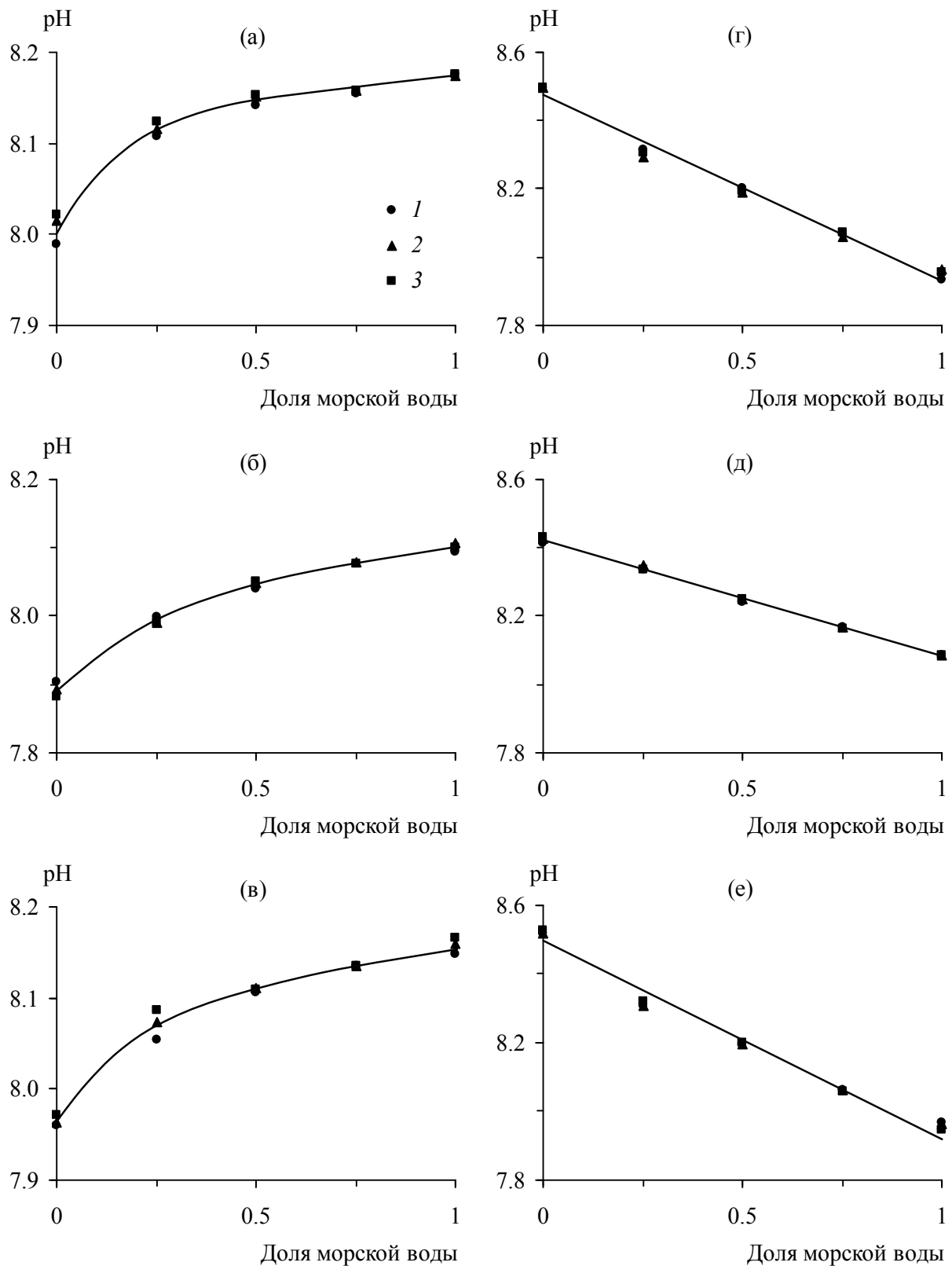


Рис. 4.6. Изменение величины pH с ростом доли морской воды в смеси

Неизменная речная вода: (а) каолинитовая глина, (б) монтмориллонитовая глина, (в) полиминеральная гжельская глина. Речная вода с повышенным pH: (г) каолинитовая глина, (д) монтмориллонитовая глина, (е) полиминеральная гжельская глина

Исходные концентрации урана (VI) в растворе: 1 – 2 мкМ, 2 – 4 мкМ, 3 – 6 мкМ

Как видно на рис. 4.7, кислотно-щелочные условия среды оказывают сильное влияние на коэффициент распределения урана:

$$K_{d(U)} = \Gamma_U / [U(VI)], \quad (4.12)$$

где Γ_U – удельная сорбция урана, мкмоль/г; $[U(VI)]$ – равновесная концентрация урана (VI) в растворе, мкМ. Для каолинитовой глины при общей закономерности снижения $K_{d(U)}$ с ростом солености его абсолютные значения в опытах с неизменной речной водой почти в 2 раза превышали таковые при увеличенном рН речной воды. Для полиминеральной гжельской глины коэффициент распределения урана был несколько меньше, чем для каолинитовой глины, и также имел тенденцию к снижению при переходе от речной водной массы к морской при некоторых различиях для двух частей экспериментов. Для монтмориллонитовой глины с высокой сорбционной емкостью значения $K_{d(U)}$ примерно на порядок величины превосходили диапазон для других глин. При этом подщелачивание речной воды приводило к 20-кратному снижению эффективности поглощения урана и возникающему вследствие этого изменению направленности тренда коэффициента распределения с возрастанием солености.

Используя осредненные для опытов с разным исходным содержанием урана (2, 4 и 6 мкМ) значения $K_{d(U)}^{\text{сред}}$, была вычислена его удельная сорбция в гипотетической зоне смешения глобального материкового стока с морской водой при переменной солености:

$$\Gamma'_U = K_{d(U)}^{\text{сред}} [U(VI)]_{\text{конс}}, \quad (4.13)$$

где $[U(VI)]_{\text{конс}}$ – расчетная концентрация урана при условии консервативного смешения речного стока и морской воды, содержащих растворенный уран в количествах, равных соответственно 1.56 нМ [Gaillardet et al., 2014] и 12.6 нМ [Nozaki, 1992]. Затем по разности удельной сорбции урана из вод с переменной соленостью и речной воды

$$\Delta\Gamma'_U = \Gamma'_{U(S)} - \Gamma'_{U(r)} \quad (4.14)$$

была сделана оценка результирующего влияния сорбционно-десорбционных процессов на трансформацию стока растворенного урана на геохимическом барьере река–море (табл. 4.16).

Расчеты показали, что при взаимодействии пресноводного терригенного материала любого минералогического состава с осолоненными водами происходит сорбционное удаление урана из раствора, достигающее на морской границе зоны смешения соответственно 0.08–0.09, 1.9–2.9 и 0.13–0.17 нмоль/г для каолинитовой, монтмориллонитовой и полиминеральной гжельской глин (рис. 4.8), последняя из которых по относительной распространенности глинистых минералов близка к средним соотношениям во взвесах рек мира.

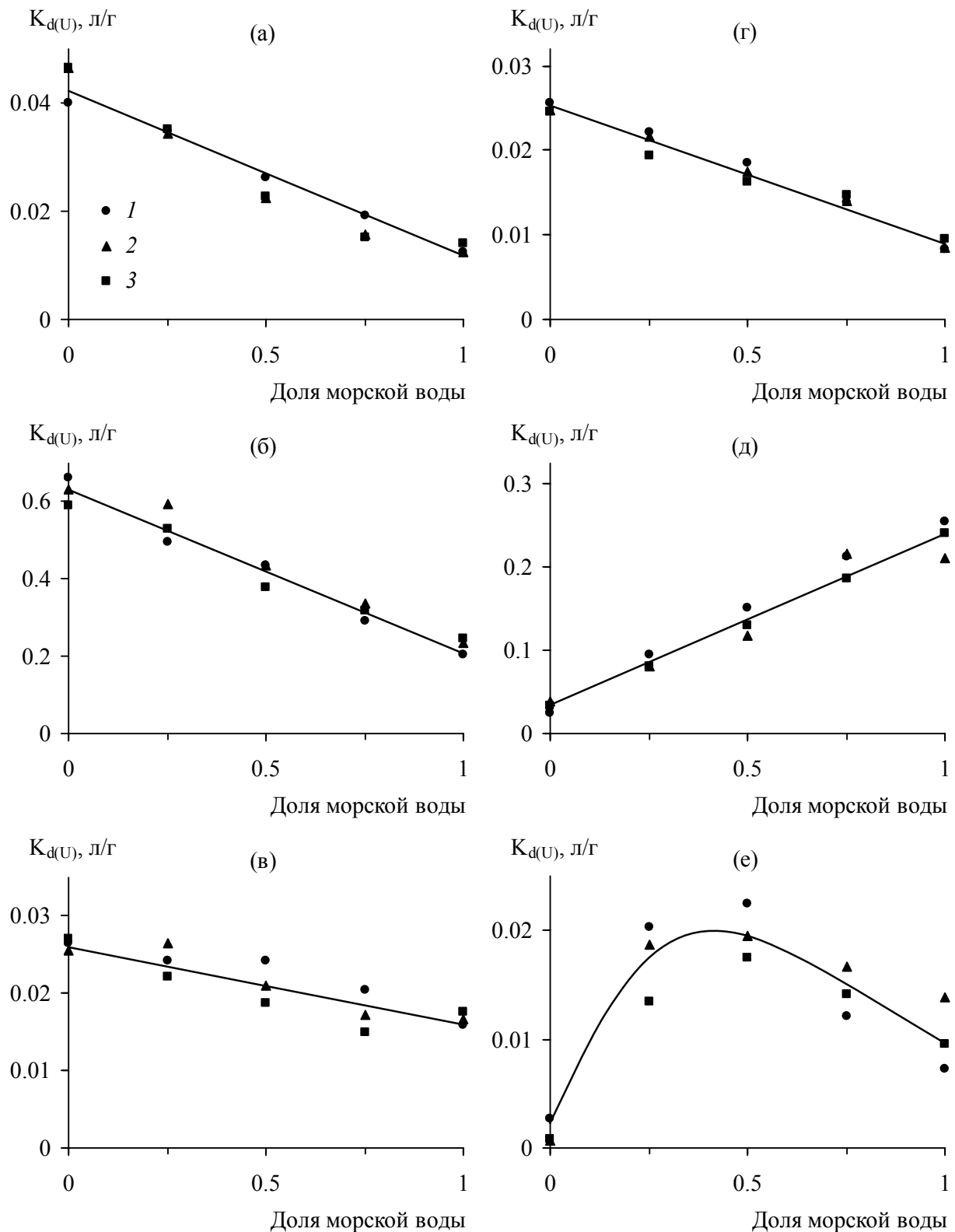


Рис. 4.7. Изменение коэффициента распределения урана (VI) между глинами и раствором с ростом доли морской воды в смеси

Неизменная речная вода: (а) каолинистая глина, (б) монтмориллонитовая глина, (в) полиминеральная гжельская глина. Речная вода с повышенным рН: (г) каолинистая глина, (д) монтмориллонитовая глина, (е) полиминеральная гжельская глина

Исходные концентрации урана (VI) в растворе: 1 – 2 мкМ, 2 – 4 мкМ, 3 – 6 мкМ

Таблица 4.16. Сорбционное поглощение урана при взаимодействии пресноводного терригенного материала с водами разной солености*

Доля морской воды	Соленость S , ‰	$[U(VI)]_{\text{конс}}$ *, нМ	$K_{d(U)}$ сред, л/г	Γ'_U , нмоль/г	$\Delta\Gamma'_U$, нмоль/г
Каолинитовая глина, неизменная речная вода					
0	0.34	1.56	0.044	0.069	0
0.25	9.0	4.32	0.035	0.150	0.081
0.50	17.7	7.08	0.024	0.168	0.099
0.75	26.3	9.84	0.017	0.164	0.095
1.00	35.0	12.6	0.013	0.164	0.095
То же, речная вода с повышенным рН					
0	0.34	1.56	0.025	0.039	0
0.25	9.0	4.32	0.021	0.091	0.052
0.50	17.7	7.08	0.017	0.122	0.083
0.75	26.3	9.84	0.014	0.141	0.102
1.00	35.0	12.6	0.009	0.110	0.071
Монтмориллонитовая глина, неизменная речная вода					
0	0.34	1.56	0.629	0.981	0
0.25	9.0	4.32	0.541	2.337	1.356
0.50	17.7	7.08	0.415	2.938	1.957
0.75	26.3	9.84	0.315	3.100	2.119
1.00	35.0	12.6	0.227	2.860	1.879
То же, речная вода с повышенным рН					
0	0.34	1.56	0.032	0.049	0
0.25	9.0	4.32	0.085	0.368	0.319
0.50	17.7	7.08	0.133	0.944	0.895
0.75	26.3	9.84	0.205	2.014	1.965
1.00	35.0	12.6	0.236	2.970	2.921
Полиминеральная гжельская глина, неизменная речная вода					
0	0.34	1.56	0.026	0.041	0
0.25	9.0	4.32	0.024	0.104	0.063
0.50	17.7	7.08	0.021	0.151	0.110
0.75	26.3	9.84	0.018	0.174	0.133
1.00	35.0	12.6	0.017	0.214	0.173
То же, речная вода с повышенным рН					
0	0.34	1.56	0.002	0.003	0
0.25	9.0	4.32	0.017	0.075	0.072
0.50	17.7	7.08	0.019	0.135	0.132
0.75	26.3	9.84	0.014	0.141	0.138
1.00	35.0	12.6	0.010	0.130	0.127

* Расчетная концентрация урана при консервативном смешении глобального речного стока и морской воды, содержащих соответственно 1.56 нМ [Gaillardet et al., 2014] и 12.6 нМ [Nozaki, 1992] растворенного урана.

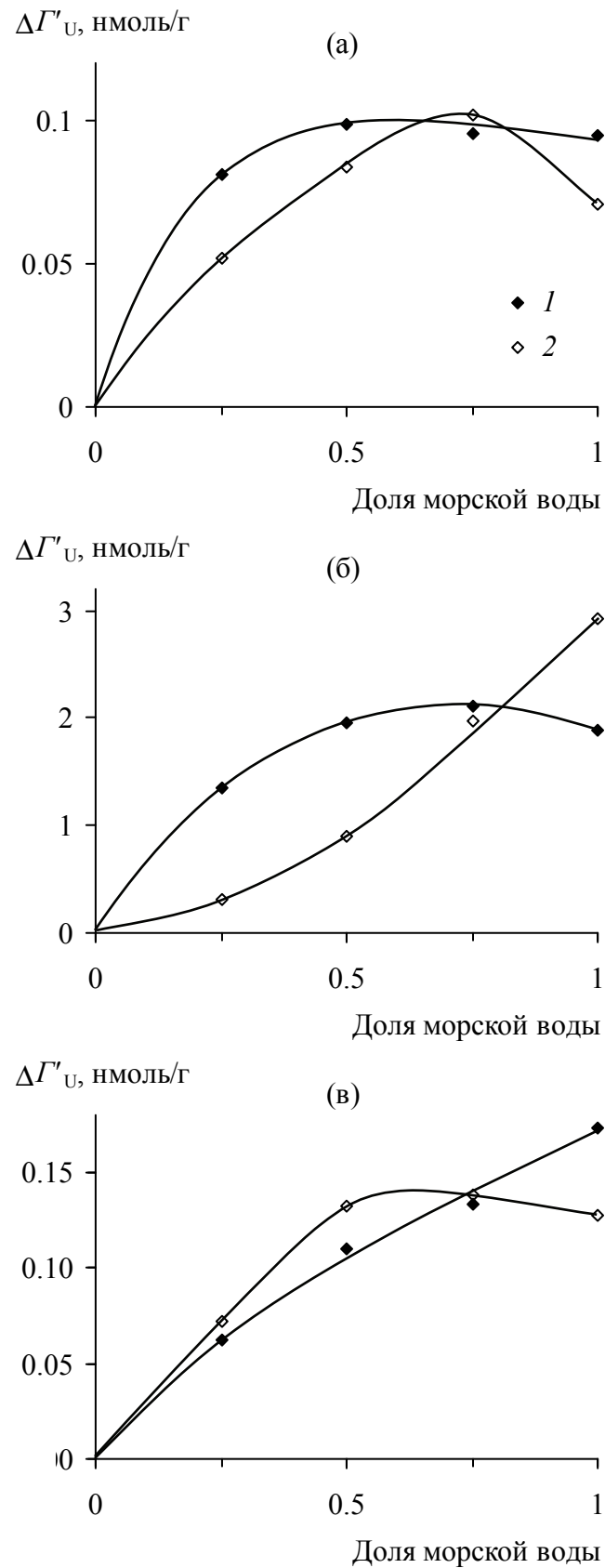


Рис. 4.8. Изменение результирующей величины удельной сорбции урана (VI) глинами при переходе от речной водной массы к морской
 (а) каолинитовая глина, (б) монтмориллонитовая глина, (в) полиминеральная гжельская глина
 1 – неизменная речная вода, 2 – речная вода с повышенным рН

Различие общего содержания глинистых минералов в гжельской глине (53%) и глобальном стоке твердых веществ (67%) также как при изучении сорбции бора и фтора нивелировалось умножением на поправочный коэффициент для массовой доли пелитовой фракции ($k_{\text{clay}} = 1.26$). С учетом этой корректировки экспериментально определенное значение удельной сорбции урана гжельской глиной при переходе от речной водной массы к морской увеличилось с 0.13–0.17 до 0.16–0.21 нмоль/г, или до 39–51 нг/г. Приняв количество терригенного материала, поступающего в океан с материков, равным 15.0–15.7 млрд т/год [Walling, Webb, 1987; Milliman, 1991; Дедков и др., 2000], получим, что при использовании полиминеральной гжельской глины в качестве аналога твердых веществ материкового стока сорбционное удаление урана на геохимическом барьере река–море составляет 585–800 т/год.

Результирующее поглощение урана монтмориллонитовой глиной в зоне смешения речных и морских вод (1.9–2.9 нмоль/г) примерно на порядок величины больше по сравнению с гжельской глиной, вследствие чего присутствие этого минерала во взвешенном веществе заметно повышает эффективность извлечения урана из раствора. При среднем содержании монтмориллонита в речных взвесьях 3% [Иванова, Коновалов, 1971] суммарное сорбционное удаление урана пресноводным терригенным материалом возрастает на 30–40%: до 770–1100 т/год.

Даже по последней, уточненной оценке сорбционная иммобилизация урана на геохимическом барьере река–море составляет лишь 5–7% его выноса в океан речными водами, равного 15.5 тыс. т/год при объеме мирового водного стока 41700 км³/год [Мировой..., 1974] и средней концентрации урана в нем 1.56 нМ [Gaillardet et al., 2014]. Это позволяет считать, что в зоне смешения речных и морских вод при любом минералогическом составе осаждающегося взвешенного вещества осуществляется незначительная сорбционная трансформация стока растворенного урана, которую трудно обнаружить с помощью натуральных наблюдений. Серьезным препятствием для миграции урана, по-видимому, служат только устья рек с обилием разлагающейся органики, способствующей восстановлению подвижного шестивалентного урана до четырехвалентного состояния.

4.5. ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4

1. На геохимическом барьере река–море происходит трансформация состава поглощенного комплекса пресноводного терригенного материала, заключающаяся в замещении части обменного кальция натрием, калием и магнием из морской воды:

переход в растворенное состояние 1.0 мг-экв кальция в среднем 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 снижается 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.

2. Взаимодействие пресноводного терригенного материала с морской водой приводит к десорбции марганца, кобальта, никеля, кадмия, таллия, бария и аммонийного азота, равной соответственно 1400–1470, 1.29–1.35, 1.28–1.33, 0.52–0.55, 0.039–0.041, 195–204 и 4.5–4.7 тыс. т/год, или 99–104, 21–22, 4, 16, 5, 20–21 и 0.8% выноса растворенных форм этих элементов в океан без учета трансформации на геохимическом барьере река–море. Свинец и цезий, наоборот, переходят в состав поглощенного комплекса, что уменьшает глобальный сток их растворенных форм на 300–310 и 12–13 т/год, или на 9 и 3%.

3. При проникновении твердых веществ материкового стока в морскую среду осуществляется сорбция бора и фтора в количествах 453–474 и 559–578 тыс. т/год. Наибольшую роль этот процесс играет в геохимическом балансе бора в океане, обеспечивая удаление $>60\%$ стока его растворенных форм. Сорбционное поглощение фтора в пределах устьевых областей рек составляет 13–14% его поступления с речными водами и также вносит значимый вклад в расходную часть баланса этого элемента в океане, наряду в последующим вхождением в кристаллическую решетку терригенных глинистых минералов.

4. В зоне смешения речных и морских вод с ростом солености происходит снижение коэффициента сорбционного распределения ртути между минеральными фазами речных взвесей и раствором вследствие образования прочных галогенидных комплексов. В морской воде десорбция ртути из поглощенного комплекса пресноводного терригенного материала достигает 50–70%, что позволяет считать ее одним из главных факторов, контролирующих миграцию ртути в устьевых областях рек.

5. Сорбционная трансформация стока растворенного урана при контакте терригенного взвешенного вещества с морской водой невелика и составляет 770–1100 т/год, что не превышает 5–7% его выноса в океан. Существенная иммобилизация этого элемента может наблюдаться только в случае восстановления подвижного урана (VI) до четырехвалентного состояния в устьях рек с обилием разлагающегося органического вещества.

Глава 5

ГЕОХИМИЧЕСКИЙ БАРЬЕР ЗОН СМЕШЕНИЯ ВОД КИСЛЫХ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ВОДОТОКОВ С МОРСКОЙ ВОДОЙ

5.1. ФОРМУЛИРОВКА ПРОБЛЕМЫ

Характерной чертой наземного вулканизма служит выделение больших количеств кислых газов (HCl, HF, SO₂ и др.), которые в силу хорошей растворимости в воде создают высокую кислотность значительной части термальных источников и расположенных вблизи вулканов поверхностных водотоков (ручьев и небольших рек). Как вулканические эксгаляции, так и кислые вулканические воды химически весьма агрессивны и при взаимодействии с твердыми продуктами вулканизма (пеплами, туфами, лавами) 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, с которыми могут эффективно соосаждаться многие редкие и рассеянные микроэлементы [Набоко, Филькова, 1966; Борисенков, 1967; Никитина, 1978; Фазлуллин, 1999a]. Это иллюстрируют, например, данные табл. 5.1 о химическом составе вод р. Лесная до и после впадения в нее вулканического ручья Кислый (о. Кунашир, вулкан Менделеева).

Если нейтрализация на суше не завершается и кислые вулканические водотоки достигают моря, процесс продолжается за счет щелочного резерва морской воды. К.К. Зеленов [1958] описал последовательное осаждение гидроксидов железа и алюминия в прибрежных водах о. Парамушир (Охотское море) на разном удалении от устья р. Юрьева, воды которой обладают высокой кислотностью и содержат большие количества растворенных железа и алюминия. На островах Курильской дуги К.К. Зеленовым были описаны и другие впадающие в море водотоки с разной степенью нейтрализации кислотных компонентов (табл. 5.2). По содержанию микроэлементов кислые вулканические воды, нейтрализация которых заканчивается в море, сильно отличаются от состава мирового речного стока (табл. 5.3). Поступление кислых вулканических вод в моря и океаны представляет собой распространенное явление, которое, по крайней мере, в прибрежных акваториях значимо влияет на химический состав морской воды [Зеленов, 1972; Никитина, 1978; Миклишанский и др., 1989;

Фазлуллин, Савенко, 1992; Шулькин и др., 1992а, б; Шулькин, 1995; Фазлуллин, 1999б].

Таблица 5.1. Химический состав вод р. Лесная до и после впадения в нее вулканического ручья Кислый, мкг/л [Чудаев, Чудаева, 2009]

Компонент	Руч. Кислый, рН = 2.45	Р. Лесная	
		до впадения ручья, рН = 8.01	после впадения ручья, рН = 4.80
Взвесь	744000	102000	212000
Na ⁺	79620	10760	16510
K ⁺	7290	1230	2590
Mg ²⁺	6642	4.81	4.19
Ca ²⁺	6390	4620	4190
Cl ⁻	188300	11500	63100
SO ₄ ²⁻	56300	29400	13900
HCO ₃ ⁻	0	35600	1950
Si	22150	14270	13310
Al	6232	34.7	483
Fe	8155	16.7	14.1
Mn	1293	14.4	298
V	17.8	3.0	0.2
Cr	1.28	0.28	0.31
Co	1.51	0.047	0.45
Ni	1.06	0.12	0.31
Cu	5.01	0.84	2.35
Zn	280	0.41	68.3
Cd	2.00	0.01	0.45
Pb	30.2	0.01	1.68
Li	59.7	3.1	17.8
B	40840	2171	8176
As	111.4	5.83	0.39
Mo	0.10	0.09	0.11
Ba	19.2	1.52	6.14
Y	6.33	0.05	1.32
La	0.28	0.032	0.090
Lu	0.21	0.084	0.11
Br	257	50.6	92.0

Таблица 5.2. Химический состав вод в устьях кислых вулканических водотоков, мг/л
[Зеленов, 1972]

Компонент	Р. Юрьева, рН = 1.63–1.72	Р. Грязная, рН = 2.60	Руч. Водопадный, рН = 4.01
Na ⁺	123.8	56.0	2.2
K ⁺	85.0	7.5	16.0
Mg ²⁺	59.7	91.3	12.6
Ca ²⁺	139.0	469.8	46.9
Al ³⁺	440.4	267.8	18.5
Fe ²⁺	не опр.	89.3	не опр.
Fe ³⁺	223.7	278.7	0.72
Cl ⁻	1438	573.0	70.9
SO ₄ ²⁻	4447	3234	227.6
SiO ₂	149.0	139.0	33.8

Таблица 5.3. Химический состав вод р. Юрьева и рек мира

Компонент	Р. Юрьева		Реки мира [Meуbeck, 2004; Гордеев, 2012; Gaillardet et al., 2014]
	[Фазлуллин, 1999а]	[Миклишанский и др., 1989]	
1	2	3	4
мг/л			
Na ⁺	85.4 (27.0–151.3)	–	5.52
K ⁺	56.4 (20.0–92.5)	–	1.72
Mg ²⁺	54.5 (23.1–86.0)	–	2.98
Ca ²⁺	139.3 (54.0–200.0)	–	11.90
Fe	153.0 (62.8–242.9)	173.0	0.066
Al	312.5 (111.8–486.1)	–	0.032
Cl ⁻	1078 (418.9–1701)	–	5.92
SO ₄ ²⁻	3759 (1175–4977)	–	8.40
HCO ₃ ⁻	0	–	48.6
Si	47.8 (7.0–71.9)	–	4.07
F	14.8 (0.5–48.2)	–	0.1
мкг/л			
Li	30 (20–2500)	–	1.84
Rb	130 (10–200)	–	1.63
B	47800	7000–71900	10.2
Mn	6080 (1200–22000)	366	34

1	2	3	4
Co	–	3.7	0.15
Ni	35.0	–	0.8
Cu	23 (10–40)	10.2	1.5
Zn	470 (200–1000)	610	0.6
Pb	14 (10–20)	–	0.079
Ga	–	32	0.03
La	–	35	0.12
Ce	–	81	0.26
Pr	–	8.6	0.04
Sm	–	7.1	0.036
Eu	–	2.4	0.010
Tb	–	1.3	0.0055
Dy	–	14	0.03
Ho	–	1.6	0.0071
Er	–	4.5	0.02
Yb	–	4.6	0.017
Lu	–	0.83	0.0024
Ti	83 (80–90)	–	0.49
P	1270 (20–3230)	–	40
As	1200 (650–2010)	162	0.62
Sb	–	0.5	0.07
Cr	150 (10–200)	–	0.7
U	–	3.4	0.37

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 [Зеленов и др., 1965; Зеленов, 1972]. Непосредственно к устью р. Юрьева прилегает зона прозрачной воды темно-зеленого цвета, за которой находится зона желтого цвета, обусловленного присутствием взвеси гидроксида железа (III). Еще дальше располагается зона слегка опалесцирующей воды голубовато-белого цвета, вызванного осаждением гидроксида алюминия. Главными компонентами продуктов нейтрализации являются оксиды (гидроксиды) железа и алюминия при подчиненном вкладе кремнезема и оксидов титана (табл. 5.4).

Таблица 5.4. Состав хемогенной взвеси из шлейфов нейтрализации вод р. Юрьева в Охотском море, мас.% [Никитина, 1978]

Компонент	Взвесь р. Юрьева, рН = 1.76	Взвесь из шлейфов нейтрализации		
		желтая полоса, 200 м от берега, рН = 2.60	желтая полоса, 300 м от берега, рН = 3.86	голубовато-белая кайма, 1100 м от берега, рН = 6.32
SiO ₂	25.00	0	5.70	3.44
TiO ₂	0.18	0.11	0.11	0.05
Al ₂ O ₃	24.64	0.14	0	39.61
Fe ₂ O ₃	11.60	10.40	55.31	16.90

За исключением содержания SiO₂, состав взвеси из устья р. Юрьева близок к интегральному составу взвеси из шлейфов нейтрализации. Это создает сложности при рассмотрении процессов образования хемогенной взвеси в шлейфах нейтрализации по данным натурных наблюдений. Однако, как отмечали А.З. Миклишанский с соавторами [1989], для р. Юрьева потоки растворенных железа и алюминия существенно превышают их поступление в составе речных взвесей, которое по этой причине не сильно влияет на содержание главных компонентов взвешенного вещества в шлейфах нейтрализации. Для других кислых речек, характеризующихся более высоким рН и меньшим содержанием растворенных железа и алюминия, данное утверждение может быть неверным.

В зоне смешения вод р. Юрьева с морской водой распределение фосфатов и силикатов соответствует неконсервативному типу и показывает их дополнительное удаление из раствора, которое, предположительно, обусловлено соосаждением с гидроксидами железа (III) и алюминия [Ерофеева и др., 1991]. Фосфор и кремний входят в группу биогенных элементов, поэтому хемогенные гидроксиды, удаляя их из водной среды, способны влиять на биологическую продуктивность прибрежных акваторий.

Имеются косвенные свидетельства того, что гидроксиды железа и алюминия, сформированные в кислой и нейтральной среде, при взаимодействии со слабощелочной морской водой отдают значительную часть ранее поглощенных фосфора и кремния [Савенко, Волков, 2003; Савенко, 2005а], но прямых доказательств этому до сих пор не получено.

С гидроксидами железа (III) и алюминия могут селективно соосаждаться многие микроэлементы. В зоне смешения кислых вод р. Юрьева с морской водой изучалось

распределение взвешенных форм Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Hg, Au, As, Sb, Sc, Ga, редкоземельных элементов, Hf, Th, U, Na, K и Br [Никитина, 1978; Миклишанский и др., 1989; Фазлуллин, Савенко, 1992; Фазлуллин, 1999б]. Были обнаружены две области осаждения гидроксидов: гидроксида железа (III) при $\text{pH} = 3\text{--}4$ и гидроксида алюминия в интервале $\text{pH} = 4.5\text{--}7$. Согласно полученным данным, галлий, мышьяк и сурьма накапливаются в хемогенном гидроксиде железа, тогда как при $\text{pH} > 4.5$ их содержание во взвеси несколько снижается. Содержание взвешенных форм марганца, кобальта, меди, ртути, скандия, урана и редкоземельных элементов, напротив, увеличивается в области образования гидроксида алюминия (табл. 5.5).

По данным полевых исследований причины наблюдаемого поведения микроэлементов установить трудно. Во-первых, известно, что эффективность сорбции (соосаждения) металлов на гидроксидах, как правило, возрастает с увеличением pH , но в разной степени. Поэтому селективное накопление тех или иных микроэлементов в гидроксидах железа (III) или алюминия может быть связано с различной кислотностью водной среды при их осаждении, а не только со специфической иммобилизацией на этих минеральных фазах-носителях. Во-вторых, в природной морской воде присутствует взвешенное вещество терригенного и биогенного происхождения, в котором содержание многих химических элементов может сильно отличаться от такового в хемогенных взвесах гидроксидов железа и алюминия (табл. 5.5).

В связи с этим для выяснения механизмов процессов, протекающих в зонах смешения кислых вулканических и морских вод, большое значение имеет использование методов экспериментального моделирования, которые позволяют исключить влияние побочных факторов. Таких исследований выполнено немного. К.К. Зеленовым с соавторами [1965] экспериментально определены кислотно-щелочные условия (величины pH) дифференцированного осаждения гидроксидов железа (III) и алюминия при смешении кислых вулканических вод с морской водой. Также экспериментально показано, что при осаждении гидроксидов железа и алюминия отмечается интенсивное удаление растворенных форм минерального фосфора и кремния [Ерофеева и др., 1991]. В опытах с применением метода радиоактивных индикаторов установлено, что в растворах, имитирующих смешение кислых вулканических и морских вод, по эффективности соосаждения с гидроксидом железа (III), которая возрастает с увеличением pH , микроэлементы-металлы располагаются в ряд $\text{Cr} > \text{Pb} > \text{Zn}$, тогда как для сурьмы характерно более сложное поведение с максимумом эффективности соосаждения при $\text{pH} \approx 4.5$ и резким

снижением в интервале рН = 6–8 [Фазлуллин и др., 1992]. Другие экспериментальные работы по моделированию процесса смешения кислых вулканических и морских вод нам неизвестны.

Таблица 5.5. Содержание железа и микроэлементов во взвеси из шлейфов нейтрализации вод р. Юрьева в Охотском море [Миклишанский и др., 1989] и в океанской взвеси вне аномальных зон [Савенко, 1988], мкг/г

Элемент	Взвесь из шлейфов нейтрализации вод р. Юрьева			Океанская взвесь
	рН = 3.86	рН = 4.74	рН = 6.32	
Fe	234000±12000	65600±5000	87500±6000	8000
Cr	58±6	20±3	47±5	100
Mn	2.3±0.1	19±0.7	13±1	200
Co	0.45±0.05	1.2±0.1	1.2±0.2	5
Cu	2.3±0.1	19±1	13±1	300
Zn	26±2	33±2	30±2	600
Hg	2.6±0.3	1.7±0.2	13±2	5
Au	6.7±0.3	1.8±0.2	15±1	0.5
As	1500±100	300±20	530±30	–
Sb	1.3±0.2	0.4±0.05	–	5
Sc	22±1	18±1	41±2	0.4
Ga	58±4	19±2	25±2	5
La	0.38±0.04	5.7±0.3	18.5±1.5	1.2
Ce	0.73±0.06	16.4±1.0	73±8	2.5
Pr	0.01±0.002	1.7±0.2	5.7±0.7	0.31
Sm	0.09±0.01	2.0±0.1	7.9±0.5	0.4
Eu	0.024±0.002	0.32±0.02	1.4±0.08	0.06
Tb	–	–	1.4±0.2	–
Dy	0.12±0.01	1.9±0.1	5.8±0.5	0.4
Er	0.087±0.01	1.3±0.3	5.6±0.6	0.2
Yb	0.09±0.01	1.0±0.07	4.6±0.5	0.08
Lu	–	0.19±0.03	0.9±0.1	0.02
Hf	–	0.32±0.04	2.6±0.3	0.5
Th	2.5±0.3	1.7±0.2	1.5±0.2	0.3
U	15±2	14±2	67±5	1.0
Na	440±10	1800±30	510±20	40000
K	–	560±60	210±30	8000
Br	460±20	180±10	410±20	35

Предпринимались попытки компьютерного моделирования физико-химических процессов, происходящих при смешении кислых вулканических и морских вод [Савченко и др., 2008]. Согласно проведенным расчетам, в процессе разбавления кислых вод р. Юрьева морской водой идет последовательное образование гидроксида железа (разбавление 4 : 1), каолинита (разбавление 6.1 : 1), гиббсита (разбавление 15.5 : 1), иллитов и бемита (разбавление 25.3 : 1) и манганита (разбавление ~40 : 1). При разбавлении кислой речной воды свыше 23 : 1 растворяется каолинит, а при разбавлении свыше 631 : 1 – гиббсит. Все расчеты были выполнены для состояния термодинамического равновесия, которое при низких температурах часто не достигается из-за кинетических ограничений. При этом авторы не привели никаких доказательств хемогенного образования каолинита и иллитов в водах зоны смешения и полностью проигнорировали хорошо известный факт исключительно низкой скорости абиотического окисления растворенного двухвалентного марганца при $\text{pH} < 8$. Благодаря последнему обстоятельству хемогенное образование оксигидроксилов и оксидов трех- и четырехвалентного марганца подавляется микробиологическим осаждением этих минеральных фаз [Diem, Stumm, 1984; Hastings, Emerson, 1986]. Поэтому результаты компьютерного моделирования вряд ли отражают ход реального процесса смешения кислых вулканических и морских вод, и предпочтение следует отдать экспериментальным данным.

Таким образом, можно определенно утверждать, что в зонах смешения вод кислых вулканических водотоков с морской водой возникает кислотно-основной геохимический барьер, специфической чертой которого является пространственно дифференцированное осаждение гидроксидов железа (III) и алюминия. С гидроксидами железа и алюминия соосаждаются (сорбируются) растворенные химические элементы вулканогенно-терригенного и морского происхождения, в том числе биогенные элементы (Si, P) и микроэлементы, обладающие биологической активностью, а в ряде случаев и высокой токсичностью в отношении морских организмов (Cu, Pb, Hg, As, Sb, Zn и др.). Влияние гидроксидов железа (III) и алюминия на содержание растворенных форм биогенных элементов и микроэлементов не ограничивается зонами смешения кислых вулканических и морских вод и может распространяться на прилегающие акватории морей и океанов при проникновении туда взвешенных гидроксидов.

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. Кроме того, результаты исследований могут непосредственно применяться при прогнозировании последствий для прибрежных акваторий разработок месторождений сульфидных руд, при которых образуются большие объемы кислых сточных вод, сходных по химическому составу с водами кислых вулканических водотоков [Foster et al., 1978; Johnson, 1986; Бражник, Бражник, 1994; Elbaz-Poulichet et al., 1999].

5.2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Как следует из предыдущего раздела, имеющаяся в настоящее время информация о миграции химических элементов в зонах смешения кислых вулканических вод с морской водой позволяет установить лишь условия осаждения основных хемогенных фаз – гидроксидов железа (III) и алюминия. Сведения о поведении других компонентов, прежде всего биогенных элементов и микроэлементов, крайне ограничены и нуждаются в существенном 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.* В перечень изученных химических элементов входили биогенные элементы (P, Si), переходные элементы группы железа (Mn, Co, Ni), тяжелые металлы (Cu, Zn, Cd, Pb, Tl), элементы-гидролизаты (Ga, Y, редкоземельные элементы), анионогенные микроэлементы (V, As, Sb) и радиоактивные элементы (U). Предполагалось, что большое число использованных в экспериментах элементов с широким спектром свойств позволит получить общую и достаточно детальную картину фазового фракционирования химических элементов на геохимическом барьере зон смешения кислых вулканических вод с морской водой.

Решение указанной задачи реализовано в работах [Голубев и др., 1998, 1999; Савенко и др., 2021б], обобщенные результаты которых приведены ниже.

5.3. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Фазовое фракционирование кремния и фосфора

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 в трех модификациях, содержащих растворенные железо и алюминий по отдельности и совместно (табл. 5.6).

При изучении фазового фракционирования фосфора, помимо модельного раствора, имитирующего воды р. Юрьева, использовали модельный раствор, соответствующий составу р. Грязной (о. Итуруп, Курильская островная дуга) и также содержащий только растворенное железо, только растворенный алюминий или железо и алюминий совместно (табл. 5.6).

Аликвоты модельных растворов в различных пропорциях смешивали с морской водой с соленостью 35‰. Через сутки образовавшийся осадок гидроксидов железа и алюминия отфильтровывали через запаренный плотный бумажный фильтр. В фильтрате определяли величину рН и концентрации кремния (фосфора), железа и алюминия.

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

$$\alpha_{i(\text{взв})} = \frac{C_{i(\text{взв})}}{C_{i(\text{общ})}} = \frac{C_{i(\text{конс})} - C_{i(\text{раств})}}{C_{i(\text{конс})}}, \quad (5.1)$$

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 $C_{i(\text{общ})} = C_{i(\text{конс})}$.

Фазовое фракционирование микроэлементов

В экспериментах использовали искусственную бескарбонатную морскую воду с соленостью ~35‰ и модельный раствор, имитирующий состав вод р. Юрьева (табл. 5.6). В 1 л модельного раствора вводили небольшие аликвоты стандартных растворов элементов с концентрациями 100 мкг/мл: Co, Cd, Y, редкоземельные элементы, 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 сходных по химическим и геохимическим свойствам мышьяка и сурьмы. Одинаковые концентрации редкоземельных элементов также были созданы для удобства выявления возможных различий их поведения в ходе смешения кислых вулканических и морских вод.

Таблица 5.6. Величина рН и содержание основных растворенных компонентов (мг/л) в модельных растворах, использованных в экспериментах по фазовому фракционированию кремния, фосфора и микроэлементов при смешении кислых вулканических вод с морской водой

Компонент	Эксперименты по фазовому фракционированию											
	кремния			фосфора						микроэлементов		
	“р. Юрьева”			“р. Юрьева”			“р. Грязная”			“р. Юрьева”		
	Ю-1-Si	Ю-2-Si	Ю-3-Si	Ю-1-P	Ю-2-P	Ю-3-P	Г-1-P	Г-2-P	Г-3-P	Ю-МЭ		
pH	1.50	1.50	1.50	1.75	1.92	1.92	2.74	2.74	2.67	Ю-МЭ	1.60	
Na ⁺	20.7	20.7	20.7	20.7	20.7	20.7	55.2	55.2	55.2	Ю-МЭ	85.3	
K ⁺	78.2	78.2	78.2	78.2	78.2	78.2	7.8	7.8	7.8	Ю-МЭ	56.3	
Mg ²⁺	87.5	87.5	87.5	87.5	87.5	87.5	92.4	92.4	92.4	Ю-МЭ	54.4	
Ca ²⁺	96.2	96.2	96.2	176	176	176	525	525	525	Ю-МЭ	139	
Cl ⁻	1560	1560	1560	1560	2680	3210	801	1020	1730	Ю-МЭ	961	
SO ₄ ²⁻	1310	1310	1310	1310	1310	1310	1880	1880	1880	Ю-МЭ	2020	
ΣFe ³⁺	168	0	195	276	0	276	399	0	370	Ю-МЭ	112	
ΣAl ³⁺	0	175	162	0	418	418	0	248	250	Ю-МЭ	176	
Si	56.2	56.2	56.2	0	0	0	0	0	0	Ю-МЭ	23.9	
ΣP-PO ₄	0	0	0	0.328	0.288	0.338	0.359	0.322	0.350	Ю-МЭ	0	

Таблица 5.7. Концентрации железа, алюминия и микроэлементов в бидистилляте, азотной кислоте 1 : 4, бескарбонатной искусственной морской воде, модельном растворе и природных водах р. Юрьева, мкг/л

Элемент	H ₂ O	HNO ₃ 1 : 4	35‰ морская вода	Модельный раствор “р. Юрьева”	Природные воды р. Юрьева
Fe	0.20	2.73	1.02	111700	153000 (62800–242900) [*] , 173000 ^{**}
Al	0.71	6.97	6.66	175500	312500 (111800–486100) [*]
Mn	0.03	0.06	49.8	5000	6080 (1200–22000) [*] , 366 ^{**}
Co	0.001	0.003	0.08	15.0	3.7 ^{**}
Ni	0.010	0.089	1.9	35.0	35 [*]
Cu	0.07	0.16	5.6	60.0	23 (10–40) [*] , 10.2 ^{**}
Zn	1.33	7.31	74	800	470 (200–1000) [*] , 610 ^{**}
Cd	0.001	0.001	0.28	10.0	–
Pb	0.01	0.05	3.2	30.0	14 (10–20) [*]
Tl	не опр. ^{***}	не опр.	0.08	10.0	–
Ga	не опр.	0.001	0.022	88.0	32 ^{**}
Y	не опр.	0.001	0.009	10.0	–
La	не опр.	0.004	0.002	10.0	35 ^{**}
Ce	не опр.	0.002	0.002	10.0	81 ^{**}
Pr	не опр.	не опр.	не опр.	10.0	8.6 ^{**}
Nd	не опр.	0.003	0.002	10.0	–
Sm	не опр.	не опр.	не опр.	10.0	7.1 ^{**}
Eu	не опр.	не опр.	0.004	10.0	2.4 ^{**}
Tb	не опр.	не опр.	0.004	10.0	1.3 ^{**}
Gd	не опр.	не опр.	0.002	10.0	–
Dy	не опр.	не опр.	0.003	10.0	14 ^{**}
Ho	не опр.	не опр.	0.003	10.0	1.6 ^{**}
Er	не опр.	не опр.	0.003	10.0	4.5 ^{**}
Tm	не опр.	не опр.	не опр.	10.0	–
Yb	не опр.	не опр.	0.001	10.0	4.6 ^{**}
Lu	не опр.	не опр.	не опр.	10.0	0.83 ^{**}
V	0.002	0.007	0.71	10.0	–
As	0.0025	0.0016	0.21	10.0	1200 (650–2010) [*] , 162 ^{**}
Sb	0.006	0.009	0.22	10.0	0.5 ^{**}
U	0.0002	0.0007	0.0018	10.0	3.4 ^{**}

* Среднее (диапазон концентраций) по многолетним наблюдениям С.М. Фазлуллина [1999a].

** Концентрация в устье по данным А.З. Миклишанского и др. [1989].

*** Концентрация ниже предела обнаружения.

После добавления микроэлементов модельный раствор выдерживали при комнатной температуре в течение 4 мес., после чего отфильтровывали через запаренный плотный бумажный фильтр. Концентрации железа, алюминия и микроэлементов в искусственной морской воде, модельном растворе “р. Юрьева”, а также в дистиллированной воде и разбавленной 1 : 4 азотной кислоте марки ос.ч., использованных в экспериментах, приведены в табл. 5.7.

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 перемешивании (барботаже) вводили 1.7–6.5 мл 0.2 М NaHCO_3 , 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 предварительно 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. 5.8.

Таблица 5.8. Условия экспериментов по моделированию процесса смешения вод р. Юрьева с морской водой

Эксперимент	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, как известно, на гидроксидах железа и алюминия сорбируется слабо, его содержание в твердой фазе гидроксидов было использовано в качестве показателя 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:

$$C_{i(\text{взв})} = C_{i(\text{взв})}^{\text{измер}} - C_{i(\text{оккл})} = C_{i(\text{взв})}^{\text{измер}} - \left(\frac{C_{i(\text{раств})}}{C_{\text{Na}(\text{раств})}} \right) C_{\text{Na}(\text{взв})}^{\text{измер}}, \quad (5.2)$$

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.

5.4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

5.4.1. Фазовое фракционирование кремния

В табл. 5.9 суммированы результаты экспериментов [Голубев и др., 1999] и оценки долей кремния, железа и алюминия во взвешенном состоянии $\alpha_{i(\text{взв})}$ по уравнению (5.1).

При небольших разбавлениях модельного раствора и низких значениях pH величины $\alpha_{i(\text{взв})}$ для кремния, железа и алюминия близки к нулю, что свидетельствует о консервативном поведении этих элементов. Отклонение от консервативного поведения отмечается при $\text{pH} \geq 2.75\text{--}3.00$ для железа и при $\text{pH} \geq 3.75\text{--}4.25$ для алюминия (рис. 5.1), когда начинается осаждение соответствующих гидроксидов. Это согласуется как с данными натуральных наблюдений о распределении концентраций взвешенного железа в устьевой области р. Юрьева [Ерофеева и др., 1991], так и с результатами лабораторных экспериментов по нейтрализации вод р. Юрьева морской водой [Фазлуллин, Савенко, 1992], которые показали, что осаждение гидроксида железа происходит при $\text{pH} = 3\text{--}4$, а гидроксида алюминия – при $\text{pH} = 4\text{--}5$.

Таблица 5.9. Изменение измеренных и рассчитанных по модели консервативного поведения концентраций кремния, железа и алюминия в растворе ($C_{i(\text{раств})}$ и $C_{i(\text{конс})}$, мг/л) и их долей во взвешенном состоянии ($\alpha_{i(\text{взв})}$, %) при смешении кислых вулканических вод с морской водой

Модель- ный раствор	Доля морской воды	pH	Si			Fe			Al		
			$C_{i(\text{раств})}$	$C_{i(\text{конс})}$	$\alpha_{i(\text{взв})}$	$C_{i(\text{раств})}$	$C_{i(\text{конс})}$	$\alpha_{i(\text{взв})}$	$C_{i(\text{раств})}$	$C_{i(\text{конс})}$	$\alpha_{i(\text{взв})}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Ю-1-Si	0	1.54	53.1	53.1	0	169	169	0	-	-	-
«	0.25	1.68	41.7	39.9	-4.5	130	127	-2.8	-	-	-
«	0.50	1.88	27.7	26.6	-4.0	85.0	84.6	-0.5	-	-	-
«	0.75	2.24	13.7	13.4	-2.3	46.1	42.3	-8.8	-	-	-
«	0.80	2.39	10.8	10.7	-0.3	33.8	33.8	0.2	-	-	-
«	0.85	2.60	8.06	8.06	0.0	26.5	25.4	-4.2	-	-	-
«	0.90	3.02	5.25	5.42	3.1	17.5	16.9	-3.3	-	-	-
«	0.95	7.03	2.61	2.78	6.4	1.94	8.49	77.1	-	-	-
«	0.96	7.47	2.06	2.25	8.6	0.37	6.76	94.5	-	-	-
«	0.98	7.88	1.13	1.19	5.4	<0.03	3.38	100	-	-	-
Ю-2-Si	0	1.50	58.2	58.2	0	-	-	-	175	175	0
«	0.25	1.65	45.6	43.6	-4.5	-	-	-	132	131	-1.1
«	0.50	1.84	29.9	29.1	-2.6	-	-	-	86.9	87.4	0.6
«	0.75	2.19	14.8	14.6	-1.0	-	-	-	44.8	43.7	-2.5
«	0.80	2.33	11.5	11.7	1.7	-	-	-	35.5	34.9	-1.5
«	0.85	2.54	8.23	8.82	6.7	-	-	-	26.4	26.2	-0.7
«	0.90	2.92	5.34	5.93	10.0	-	-	-	18.1	17.5	-3.4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Ю-2-Si	0.95	4.88	2.26	3.03	25.4	-	-	-	4.48	8.74	48.8
«	0.96	6.04	1.50	2.45	38.8	-	-	-	0.19	6.99	97.3
«	0.97	7.32	1.15	1.87	38.7	-	-	-	<0.02	5.23	100
«	0.98	7.63	0.76	1.29	41.5	-	-	-	<0.02	3.51	100
«	0.99	7.88	0.45	0.71	37.4	-	-	-	0.04	1.75	97.8
«	0.995	8.03	0.23	0.42	46.3	-	-	-	0.10	0.87	88.9
«	0.998	8.10	0.20	0.28	26.3	-	-	-	0.19	0.44	57.4
Ю-3-Si	0	1.53	61.6	61.6	0	196	196	0	161	161	0
«	0.25	1.66	45.9	46.3	0.8	148	147	-1.0	121	120	-0.4
«	0.50	1.84	30.8	30.9	0.2	92.3	97.8	5.7	78.8	80.2	1.8
«	0.75	2.18	14.2	15.5	8.7	52.0	48.9	-6.4	40.7	40.1	-1.5
«	0.80	2.31	10.8	12.4	13.1	37.4	39.1	4.4	32.5	32.1	-1.3
«	0.85	2.51	8.06	9.35	13.8	29.7	29.4	-1.0	24.4	24.1	-1.2
«	0.90	2.86	4.97	6.29	21.0	18.0	19.5	8.0	16.3	16.1	-1.5
«	0.95	4.42	2.52	3.20	21.4	<0.03	9.77	100	4.86	8.01	39.4
«	0.96	4.92	1.64	2.59	36.7	<0.03	7.82	100	2.97	6.42	53.8
«	0.97	6.86	1.15	1.98	41.9	<0.03	5.86	100	<0.02	4.80	100
«	0.98	7.56	0.72	1.36	47.4	<0.03	3.91	100	<0.02	3.21	100
«	0.99	7.88	0.39	0.75	47.4	<0.03	1.95	100	0.12	1.61	92.8
«	0.995	7.98	0.29	0.44	34.0	<0.03	0.98	100	0.12	0.80	84.5
«	0.998	8.10	0.21	0.29	25.4	<0.03	0.49	100	0.16	0.40	61.1
«	0.999	8.13	0.16	0.21	20.6	<0.03	0.23	100	0.08	0.19	56.6
Морская вода	1.00	8.16	0.13	0.13	-	0	0	-	0	0	-

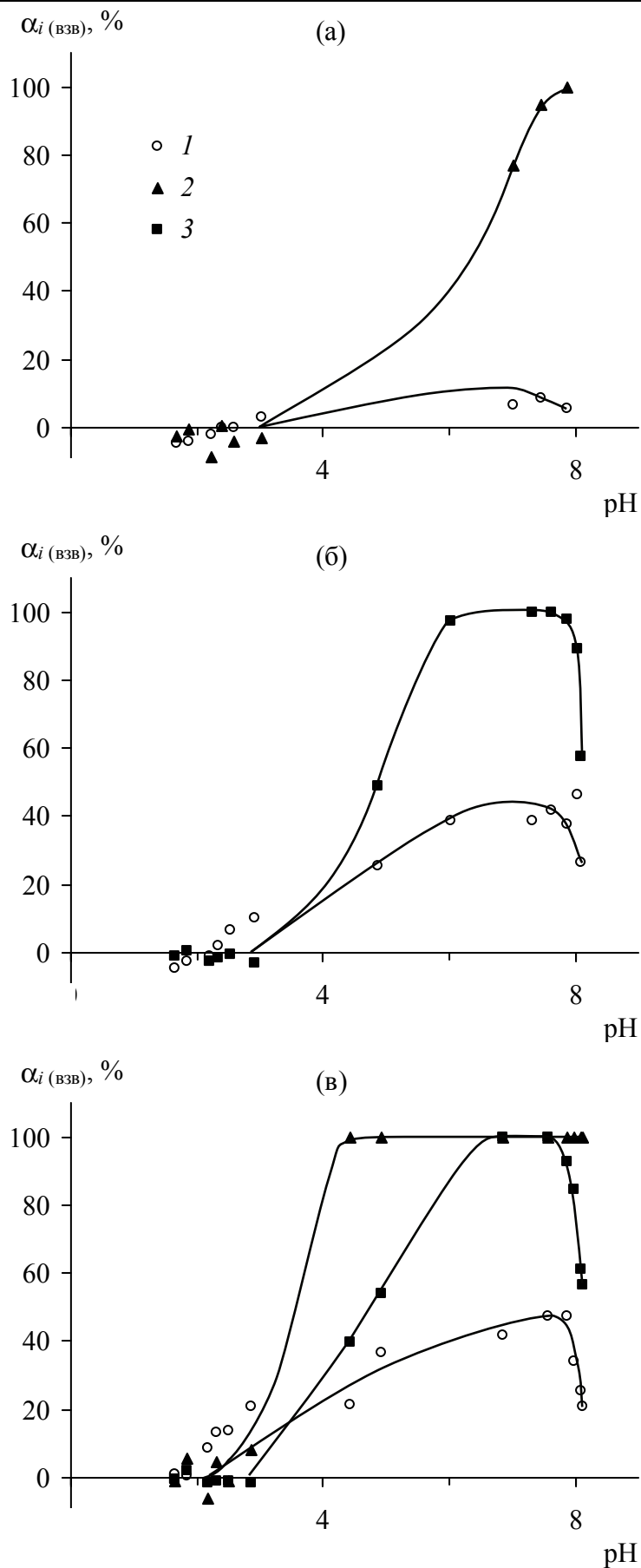


Рис. 5.1. Зависимости долей взвешенных форм кремния (1), железа (2) и алюминия (3) от величины pH смесей кислых вулканических вод с морской водой
 Модельный раствор “р. Юрьева”: (а) – Ю-1-Si, (б) – Ю-2-Si, (в) – Ю-3-Si

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 (рис. 5.1). 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%) практически точно равна сумме $\alpha_{\text{Si(взв)}}$ при осаждении фаз гидроксидов по отдельности. Это совпадение указывает на то, что в проведенных опытах растворенный кремний находился в избытке по сравнению с величиной его удаления.

Важную информацию о фазовом фракционировании кремния в процессе осаждения гидроксидов железа и алюминия можно получить, проанализировав зависимости атомных отношений Si/Fe, Si/Al и Si/(Fe+Al) в осадках от величины pH смешивающихся вод (табл. 5.10, рис. 5.2).

Таблица 5.10. Атомные отношения Si/Fe, Si/Al и Si/(Fe+Al) в осадках гидроксидов железа и алюминия, образованных при смешении кислых вулканических вод с морской водой

pH	Si/Fe	Si/Al	Si/(Fe+Al)
<3.0	Осадки гидроксидов не образуются		
4.4–5.0	–	0.173	0.105
6.0–7.3	0.096	0.134	0.104
7.5–7.7	0.060	0.147	0.122
7.8–7.9	0.038	0.150	0.140
7.95–8.05	–	0.241	0.124
8.10–8.13	–	0.278	0.164

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 $\text{pH} = 7.8\text{--}7.9$. Это согласуется с результатами экспериментов [Савенко, Волков, 2003] по соосаждению кремния с гидроксидом железа, образующимся при окислении растворенного железа (II) в морской воде, которые показали максимум отношения Si/Fe в твердой фазе при $\text{pH} = 7.0\text{--}7.5$ и его снижение в более кислых и щелочных условиях. Вместе с тем

по абсолютной величине отношение Si/Fe в гидроксиде железа, осажденном при нейтрализации кислых вулканических вод морской водой (0.04–0.10), в 2–5 раз меньше соответствующего отношения при исходном нахождении железа в двухвалентной форме (0.20 [Савенко, Волков, 2003]). Отмеченные различия, по-видимому, связаны с разной скоростью образования гидроксида железа: высокой при гидролизе растворенного трехвалентного железа и более низкой, если гидролизу предшествует стадия окисления растворенного железа (II) до трехвалентного состояния.

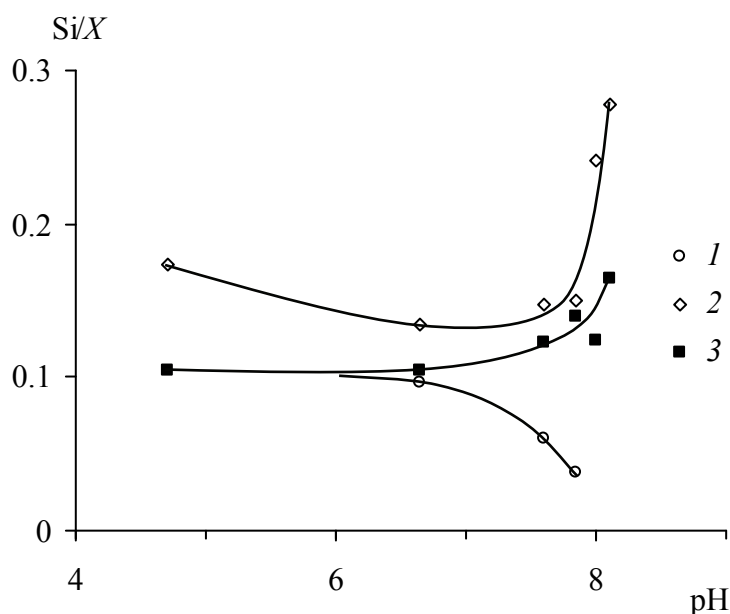


Рис. 5.2. Зависимости атомных отношений Si/X в осадках гидроксидов железа и алюминия от величины pH смесей кислых вулканических вод с морской водой

X: 1 – Fe, 2 – Al, 3 – Fe+Al

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 $\text{Si}/(\text{Fe}+\text{Al})$ в осадке от величины pH аналогична таковой для отношения Si/Al : в интервале $\text{pH} = 4.7\text{--}7.6$ отношение $\text{Si}/(\text{Fe}+\text{Al})$ составляет 0.11 ± 0.01 , увеличиваясь до 0.16 при $\text{pH} = 8.1$. Очевидно, что подобие форм этих зависимостей обусловлено значительно большей эффективностью иммобилизации кремния на гидроксиде алюминия по сравнению с гидроксидом железа и близостью исходных концентраций железа и алюминия.

Результаты экспериментов не противоречат натурным наблюдениям. Так, во взвеси, отобранной в Охотском море вблизи устьев рек Юрьева и Сев. Чирип, атомное

отношение $Si/(Fe+Al)$ изменялось от 0.028 до 0.085 [Зеленов, 1972], тогда как по данным экспериментов должно находиться в диапазоне от 0.104 до 0.164. Можно предположить две причины указанных расхождений: а) значительная временная изменчивость содержания кремния, железа и алюминия в кислых вулканических водотоках [Фазлуллин, 1999а] и б) присутствие примеси терригенного материала в природной хемогенной взвеси гидроксидов железа и алюминия. Поэтому соответствие природных и экспериментальных оценок отношения $Si/(Fe+Al)$ в осадках гидроксидов железа и алюминия, образующихся при смешении кислых вулканических и морских вод, можно признать вполне удовлетворительным.

5.4.2. Фазовое фракционирование фосфора

Результаты экспериментов [Голубев и др., 1998] представлены в табл. 5.11, а на рис. 5.3 и 5.4 показаны зависимости величины рН и концентраций растворенных фосфора, железа и алюминия от соотношения объемов морской воды и модельных растворов, имитирующих воды р. Юрьева или р. Грязной.

При небольшой доле морской воды в смеси величина рН не сильно отличается от таковой в исходных модельных растворах, и твердые фазы гидроксидов не осаждаются, на что указывает консервативное поведение фосфора, железа и алюминия, концентрации которых уменьшаются пропорционально степени разбавления модельных растворов морской водой. Образование взвешенных форм железа и алюминия, зафиксированное по снижению их концентраций в растворе относительно расчетных значений по уравнению консервативного смешения, начинается, также как при изучении фазового фракционирования кремния, при рН выше 2.75–3.00 и 3.75–4.25.

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 (табл. 5.11). При этом гидроксид железа более интенсивно извлекает фосфор из раствора, чем гидроксид алюминия, что следует из сравнения атомных отношений P/Fe и P/Al в осадках гидроксидов при разных значениях рН смешиваемых вод (рис. 5.5, табл. 5.12). В интервале рН = 3.0–7.0 отношения P/Fe , P/Al и $P/(Fe+Al)$ находятся на довольно низком уровне (0.005–0.010), тогда как при увеличении рН с 7.0 до 8.3 они резко повышаются, достигая соответственно 0.14, 0.02 и 0.05.

Таблица 5.11. Изменение измеренных и рассчитанных по модели консервативного поведения концентраций фосфора, железа и алюминия в растворе ($C_{i(\text{раств})}$ и $C_{i(\text{конс})}$, мг/л) и их долей во взвешенном состоянии ($\alpha_{i(\text{взв})}$, %) при смешении кислых вулканических вод с морской водой

Модель- ный раствор	Доля морской воды	pH	P			Fe			Al		
			$C_{i(\text{раств})}$	$C_{i(\text{конс})}$	$\alpha_{i(\text{взв})}$	$C_{i(\text{раств})}$	$C_{i(\text{конс})}$	$\alpha_{i(\text{взв})}$	$C_{i(\text{раств})}$	$C_{i(\text{конс})}$	$\alpha_{i(\text{взв})}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Ю-1-Р	0	1.75	0.328	0.328	0	276	276	0	-	-	-
«	0.50	2.04	0.221	0.216	-2.5	149	138	-8.1	-	-	-
«	0.80	2.34	0.147	0.149	1.4	58.6	55.2	-6.3	-	-	-
«	0.86	3.02	0.123	0.135	9.2	33.5	38.6	13.2	-	-	-
«	0.91	3.23	0.038	0.124	69.1	11.2	24.8	55.0	-	-	-
«	0.96	7.04	0.004	0.113	96.4	0.12	11.0	98.9	-	-	-
«	0.98	7.39	0.007	0.108	93.4	0.11	5.52	98.1	-	-	-
«	0.998	8.05	0.062	0.104	40.7	<0.03	0.55	100	-	-	-
Ю-2-Р	0	1.92	0.289	0.289	0	-	-	-	418	418	0
«	0.50	2.49	0.208	0.196	-5.7	-	-	-	212	209	-1.2
«	0.68	2.51	0.164	0.163	-0.7	-	-	-	136	134	-1.4
«	0.80	2.67	0.149	0.141	-5.9	-	-	-	79.6	83.6	4.8
«	0.89	2.85	0.128	0.124	-2.7	-	-	-	46.4	46.0	-0.9
«	0.92	3.04	0.117	0.119	1.2	-	-	-	35.6	33.5	-6.5
«	0.96	5.25	0.007	0.111	93.6	-	-	-	9.04	16.7	46.0
«	0.98	7.64	0.007	0.108	93.4	-	-	-	0.12	8.36	98.6
«	0.998	8.11	0.095	0.104	8.9	-	-	-	<0.02	0.84	100

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Ю-3-Р	0	1.92	0.338	0.338	0	276	276	0	417	417	0
«	0.40	2.25	0.238	0.244	2.6	166	166	-0.3	258	250	-2.9
«	0.80	2.75	0.158	0.151	-5.0	60.3	55.3	-9.1	85.0	83.5	-1.8
«	0.88	2.85	0.088	0.132	33.6	6.70	33.2	79.8	50.7	50.1	-1.3
«	0.92	3.29	0.013	0.123	89.6	1.68	22.1	92.4	35.3	33.4	-5.9
«	0.96	4.71	0.003	0.113	97.0	0.56	11.1	94.9	13.5	16.7	19.2
«	0.98	6.69	0.002	0.109	98.0	0.11	5.53	98.0	0.19	8.35	97.7
«	0.998	8.26	0.054	0.104	48.7	<0.03	0.55	100	<0.02	0.83	100
Г-1-Р	0	2.74	0.359	0.359	0	399	399	0	-	-	-
«	0.30	2.78	0.281	0.283	0.7	284	279	-1.6	-	-	-
«	0.40	2.99	0.249	0.257	3.3	216	239	9.9	-	-	-
«	0.50	3.03	0.183	0.232	21.0	173	199	13.2	-	-	-
«	0.60	3.10	0.093	0.206	55.1	125	159	21.6	-	-	-
«	0.75	3.15	0.039	0.168	76.9	40.8	100	59.1	-	-	-
«	0.80	3.51	0.022	0.155	85.8	23.5	79.7	70.6	-	-	-
«	0.90	5.37	0.019	0.130	85.7	0.07	39.9	99.8	-	-	-
«	0.91	5.69	0.014	0.127	89.0	0.06	35.9	99.8	-	-	-
«	0.96	7.26	0.013	0.114	88.3	0.05	15.9	99.7	-	-	-
«	0.97	8.07	0.017	0.112	84.7	<0.03	12.0	100	-	-	-
«	0.98	8.31	0.020	0.109	81.5	<0.03	7.97	100	-	-	-
«	0.998	8.35	0.066	0.105	37.2	<0.03	0.80	100	-	-	-
Г-2-Р	0	2.74	0.322	0.322	0	-	-	-	248	248	0
«	0.40	2.80	0.239	0.235	-1.7	-	-	-	153	149	-2.9

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Г-2-Р	0.60	3.29	0.195	0.191	-1.7	-	-	-	95.0	99.3	4.3
«	0.80	3.44	0.148	0.148	-0.5	-	-	-	54.0	49.6	-8.7
«	0.88	4.36	0.041	0.130	68.6	-	-	-	15.9	29.8	46.6
«	0.92	5.25	0.012	0.121	90.1	-	-	-	6.75	19.9	66.0
«	0.96	7.04	0.008	0.113	93.1	-	-	-	0.18	9.93	98.2
«	0.98	8.15	0.008	0.108	92.3	-	-	-	<0.02	4.96	100
«	0.998	8.22	0.096	0.104	8.4	-	-	-	<0.02	0.50	100
Г-3-Р	0	2.67	0.350	0.350	0	370	370	0	250	250	0
«	0.30	2.75	0.277	0.276	-0.4	255	259	1.4	178	175	-1.8
«	0.44	2.75	0.241	0.242	0.3	213	207	-2.8	141	140	-1.0
«	0.60	3.08	0.190	0.202	6.3	140	148	5.6	100	99.8	-0.3
«	0.68	3.28	0.078	0.183	57.1	82.7	118	30.1	76.6	79.9	4.1
«	0.75	3.30	0.048	0.166	70.8	50.8	92.4	45.0	63.4	62.4	-1.6
«	0.84	3.35	0.025	0.143	82.3	16.8	59.2	71.7	39.9	39.9	0.0
«	0.90	3.51	0.015	0.129	88.0	1.12	37.0	97.0	27.0	25.0	-8.1
«	0.91	3.85	0.014	0.126	89.0	0.37	33.3	98.9	23.7	22.5	-5.7
«	0.92	4.34	0.011	0.124	90.7	<0.03	29.6	100	14.3	20.0	28.4
«	0.96	5.85	0.011	0.114	90.5	<0.03	14.8	100	0.12	10.0	98.8
«	0.96	6.50	0.009	0.114	91.8	<0.03	14.8	100	0.06	10.0	99.4
«	0.98	7.33	0.010	0.109	90.6	<0.03	7.39	100	<0.02	4.99	100
«	0.998	8.30	0.063	0.104	40.1	<0.03	0.74	100	<0.02	0.50	100
Морская вода	1.00	8.34	0.104	0.104	-	0	0	-	0	0	-

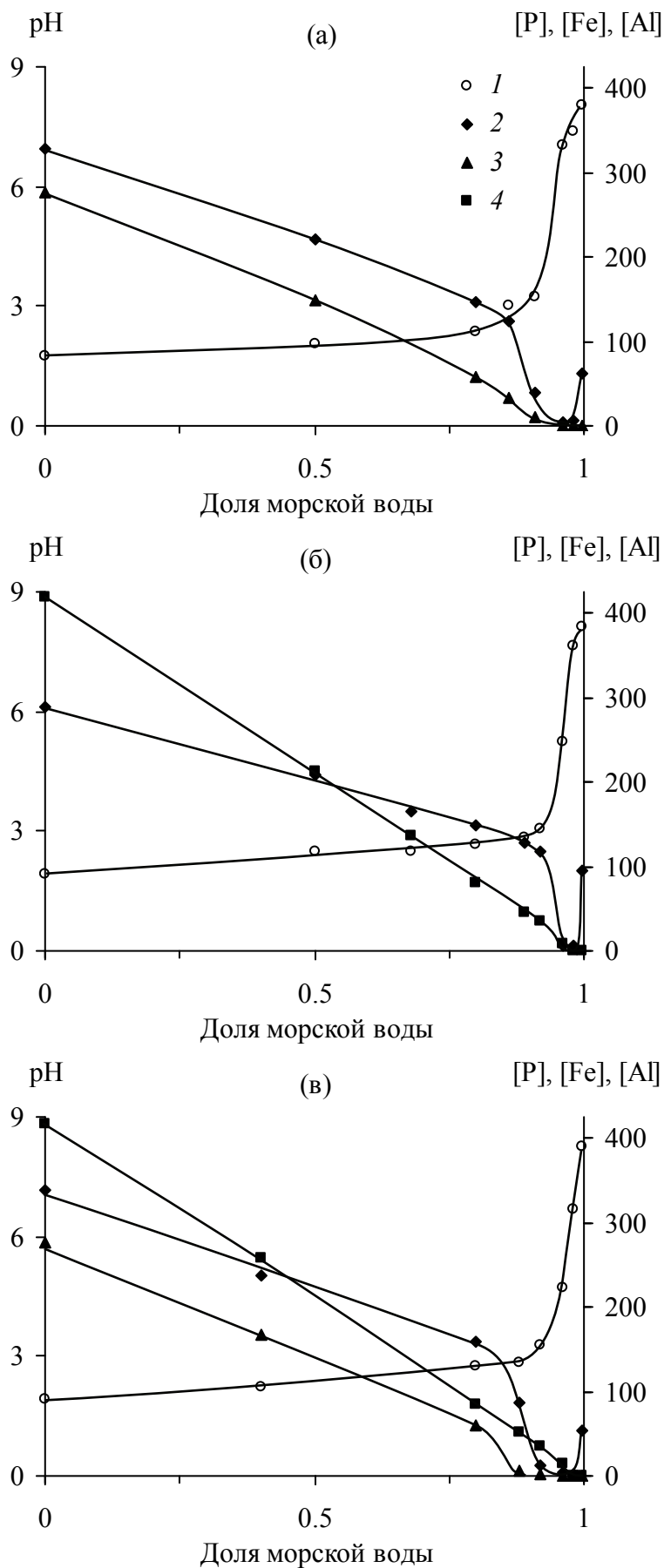


Рис. 5.3. Изменение величины рН (1) и концентраций фосфора (2, мкг/л), железа и алюминия (3 и 4, мг/л) при смешении модельного раствора “р. Юрьева” модификаций Ю-1-Р (а), Ю-2-Р (б) и Ю-3-Р (в) с морской водой

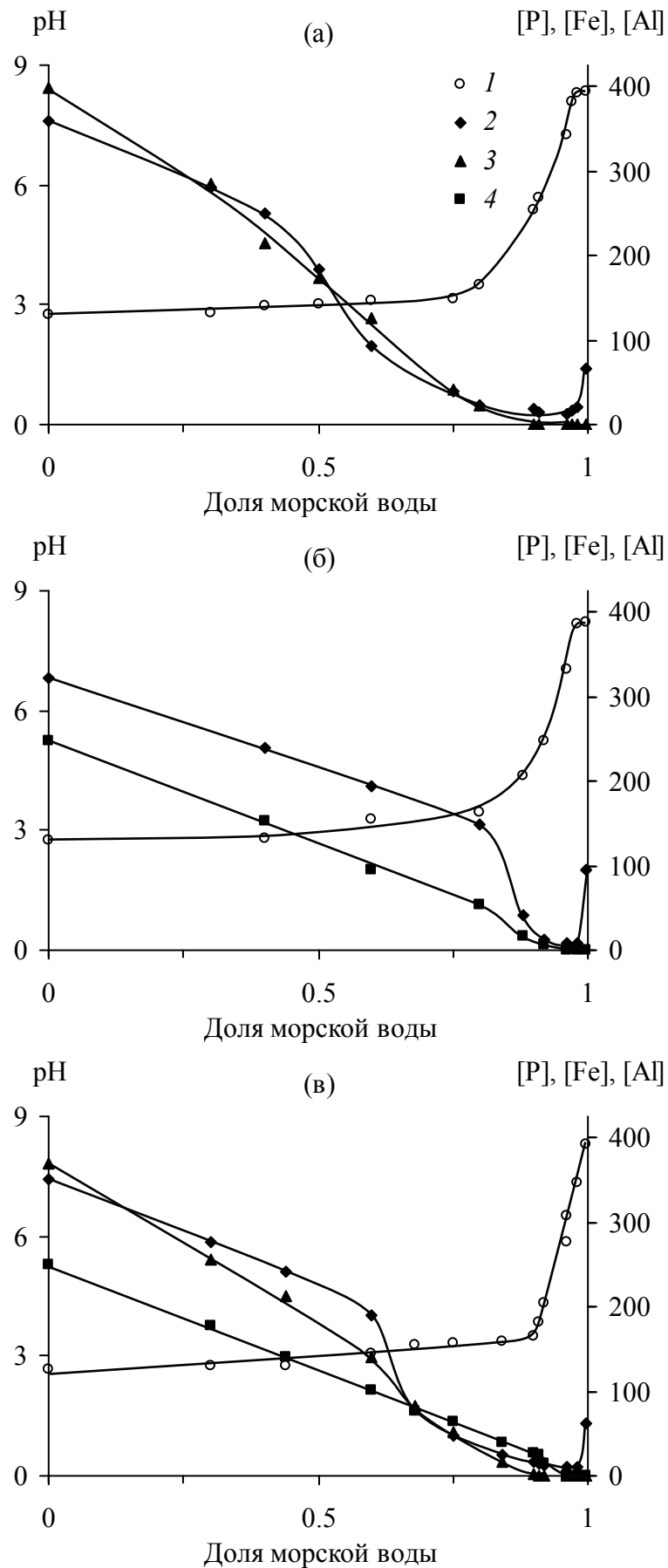


Рис. 5.4. Изменение величины pH (1) и концентраций фосфора (2, мкг/л), железа и алюминия (3 и 4, мг/л) при смешении модельного раствора “р. Грязная” модификаций Г-1-Р (а), Г-2-Р (б) и Г-3-Р (в) с морской водой

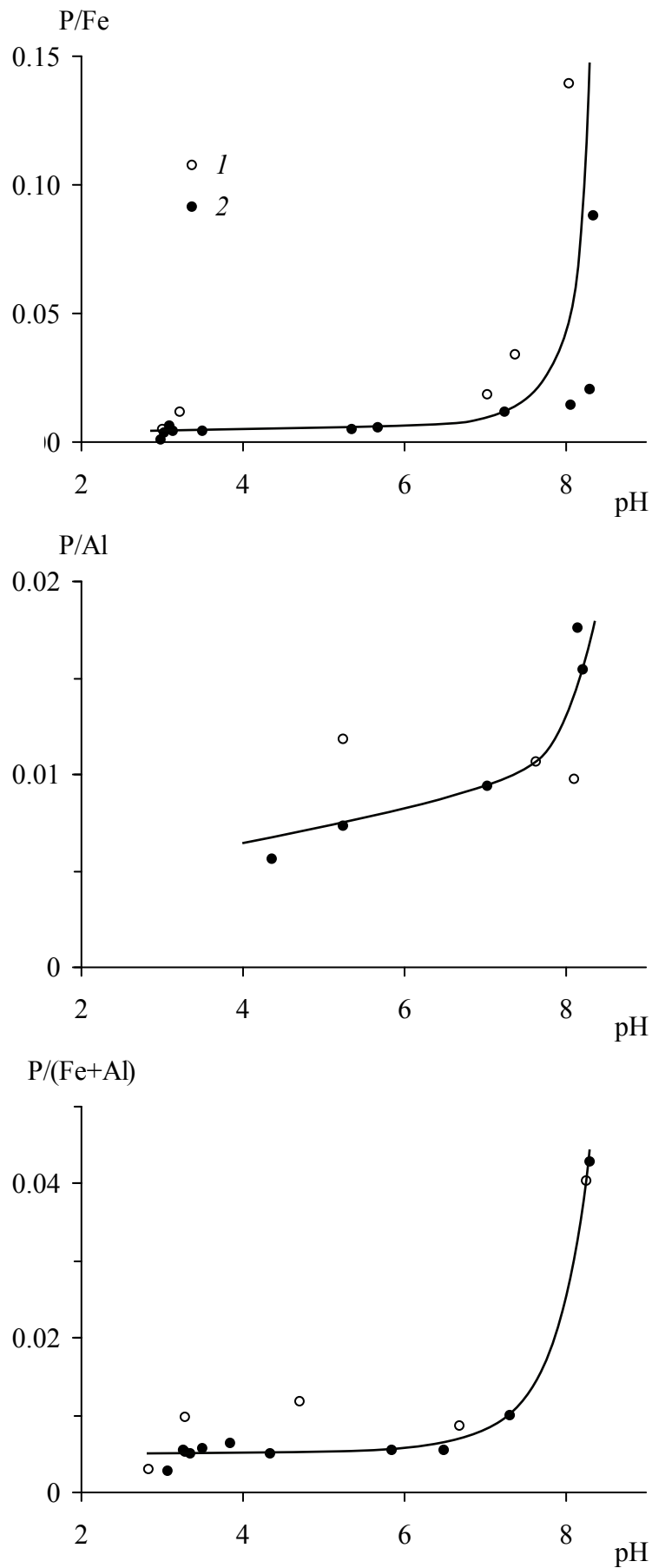


Рис. 5.5. Зависимости атомных отношений P/Fe, P/Al и P/(Fe+Al) в осадках гидроксидов железа и алюминия от величины pH смесей кислых вулканических вод с морской водой
 Модельный раствор: 1 – “р. Юрьева”, 2 – “р. Грязная”

Таблица 5.12. Атомные отношения P/Fe, P/Al и P/(Fe+Al) в осадках гидроксидов железа и алюминия, образованных при смешении кислых вулканических вод с морской водой

pH	P/Fe	P/Al	P/(Fe+Al)
<3.0	Осадки гидроксидов не образуются		
3.0–3.8	0.005	–	0.005
4.3–7.0	0.010	0.008	0.007
7.3–7.6	0.023	0.011	0.010
8.0–8.3	0.114	0.014	0.042

Наблюдаемая зависимость отношений P/Fe и P/Al от степени разбавления модельных растворов морской водой и соответствующей ей величины pH, по-видимому, связана с изменением соотношений концентраций растворенных форм рассматриваемых элементов в процессе смешения. На начальных этапах нейтрализации кислых вулканических вод концентрации железа и алюминия существенно превосходят содержание фосфора, что приводит к низким значениям отношений P/Fe и P/Al. Когда доля морской воды в смеси составляет >95–96%, осаждение гидроксидов, напротив, происходит при близких концентрациях железа и алюминия, с одной стороны, и фосфора, с другой, что проявляется в резком увеличении накопления фосфора во взвеси. Примечательно, что даже при максимальном разбавлении модельных растворов морской водой признаки достижения предельного насыщения осадков гидроксидов по фосфору отсутствуют (рис. 5.5). 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.

5.4.3. Фазовое фракционирование микроэлементов

Результаты экспериментов [Савенко и др., 2021б] по моделированию соосаждения микроэлементов с гидроксидами железа и алюминия при смешении кислых вулканических вод с морской водой представлены в табл. 5.13 и 5.14, где приведены концентрации растворенных и взвешенных форм химических элементов, а также доли последних в опытах с низкими и высокими значениями pH. Изменение долей химических элементов во взвешенном состоянии в опытах с высокими значениями pH в зависимости от степени разбавления модельного раствора “р. Юрьева” морской водой показано на рис. 5.6.

Таблица 5.13. Концентрации железа, алюминия и микроэлементов в растворе и хемогенной взвеси ($C_{i(\text{раств})}$ и $C_{i(\text{взв})}$, мкг/л)и доли элементов во взвешенном состоянии ($\alpha_{i(\text{взв})}$, %) в опытах с низкими значениями pH

Элемент	Эксперимент											
	I (pH = 3.37)			II (pH = 3.73)			III (pH = 4.17)			IV (pH = 4.65)		
	$C_{i(\text{раств})}$	$C_{i(\text{взв})}$	$\alpha_{i(\text{взв})}$	$C_{i(\text{раств})}$	$C_{i(\text{взв})}$	$\alpha_{i(\text{взв})}$	$C_{i(\text{раств})}$	$C_{i(\text{взв})}$	$\alpha_{i(\text{взв})}$	$C_{i(\text{раств})}$	$C_{i(\text{взв})}$	$\alpha_{i(\text{взв})}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Mn	1100	1.31	0.12	572	0.351	0.06	259	0.092	0.04	151	0.080	0.05
Fe	1340	20600	93.9	455	11500	96.2	115	4000	97.2	98	2070	95.5
Co	3.08	0.018	0.58	1.67	0.0074	0.44	0.76	0.0035	0.46	0.39	0.0018	0.46
Ni	9.45	0.407	4.13	5.53	0.194	3.39	3.39	0.089	2.56	2.39	0.070	2.85
Cu	11.6	3.12	21.2	7.95	1.65	17.2	6.62	0.60	8.31	6.90	0.35	4.83
Zn	182	45.4	20.0	113	22.7	16.7	96.8	11.5	10.6	84.1	5.86	6.52
Cd	2.29	0.0060	0.26	1.28	0.0035	0.27	0.66	0.0014	0.21	0.48	0.00092	0.19
Pb	7.99	0.65	7.52	5.27	0.52	8.98	3.88	0.39	9.13	3.31	0.43	11.5
Tl	2.17	0.004	0.20	1.15	0.003	0.24	0.480	0.001	0.26	0.290	0.001	0.29
Al	34100	344	1.00	17500	300	1.68	6930	246	3.43	3230	260	7.45
Ga	1.39	17.1	92.5	0.330	8.36	96.2	0.110	3.41	96.9	0.120	1.52	92.7
Y	2.11	0.021	0.97	1.15	0.011	0.92	0.420	0.004	0.91	0.210	0.004	1.85
La	2.18	0.016	0.75	1.11	0.011	0.96	0.406	0.005	1.19	0.221	0.002	0.88
Ce	2.14	0.029	1.31	1.01	0.017	1.64	0.425	0.008	1.82	0.200	0.004	1.94
Pr	2.12	0.025	1.15	1.06	0.019	1.75	0.400	0.009	2.17	0.199	0.004	1.95
Nd	2.08	0.033	1.55	1.06	0.017	1.56	0.420	0.009	2.07	0.211	0.004	1.84

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Sm	2.09	0.033	1.54	0.920	0.027	2.85	0.454	0.012	2.55	0.208	0.004	1.87
Eu	2.05	0.025	1.20	1.05	0.021	1.95	0.422	0.009	2.06	0.210	0.003	1.39
Tb	2.08	0.021	0.99	1.03	0.017	1.61	0.415	0.006	1.40	0.207	0.002	0.94
Gd	2.05	0.029	1.39	1.05	0.019	1.76	0.423	0.008	1.83	0.226	0.006	2.57
Dy	2.03	0.025	1.21	1.05	0.017	1.58	0.385	0.006	1.51	0.193	0.003	1.51
Ho	2.08	0.025	1.17	1.03	0.017	1.61	0.415	0.006	1.40	0.209	0.002	0.93
Er	2.07	0.029	1.37	1.04	0.019	1.78	0.432	0.006	1.34	0.189	0.003	1.54
Tm	2.06	0.029	1.38	0.992	0.021	2.07	0.399	0.006	1.45	0.203	0.002	0.96
Yb	1.98	0.033	1.64	0.990	0.023	2.26	0.402	0.007	1.68	0.204	0.002	0.95
Lu	2.09	0.033	1.54	1.02	0.023	2.19	0.426	0.007	1.59	0.192	0.002	1.01
V	0.53	2.00	79.2	0.65	0.98	60.1	0.71	0.40	36.1	0.76	0.15	16.5
As	0.35	1.78	83.6	0.29	0.92	76.0	0.22	0.41	65.1	0.28	0.15	34.9
Sb	1.54	0.60	28.0	0.66	0.50	43.1	0.43	0.19	30.6	0.36	0.075	17.2
U	2.16	0.016	0.76	1.07	0.011	1.00	0.438	0.007	1.54	0.189	0.010	5.01

Таблица 5.14. Концентрации железа, алюминия и микроэлементов в растворе и хемогенной взвеси ($C_{i(\text{раств})}$ и $C_{i(\text{взв})}$, мкг/л) и доли элементов во взвешенном состоянии ($\alpha_{i(\text{взв})}$, %) в опытах с высокими значениями рН

Элемент	Эксперимент											
	I' (pH = 7.63)			II' (pH = 7.53)			III' (pH = 7.77)			IV' (pH = 7.66)		
	$C_{i(\text{раств})}$	$C_{i(\text{взв})}$	$\alpha_{i(\text{взв})}$	$C_{i(\text{раств})}$	$C_{i(\text{взв})}$	$\alpha_{i(\text{взв})}$	$C_{i(\text{раств})}$	$C_{i(\text{взв})}$	$\alpha_{i(\text{взв})}$	$C_{i(\text{раств})}$	$C_{i(\text{взв})}$	$\alpha_{i(\text{взв})}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Mn	1020	9.27	0.90	565	3.06	0.54	254	1.54	0.60	153	0.509	0.33
Fe	44.9	22100	98.3	22.2	11080	99.8	8.7	4320	99.8	4.4	2200	99.8
Co	2.80	0.24	7.89	1.46	0.057	3.76	0.66	0.030	4.35	0.35	0.015	4.11
Ni	6.51	1.63	20.0	5.39	0.617	10.3	3.22	0.269	7.72	2.68	0.099	3.58
Cu	6.79	9.39	58.0	5.66	5.32	48.4	5.23	2.84	35.2	5.16	1.60	23.7
Zn	72.7	131	64.3	66.3	89.8	57.5	46.9	65.1	58.1	34.0	54.6	61.6
Cd	2.20	0.059	2.60	1.21	0.029	2.34	0.63	0.014	2.17	0.46	0.0074	1.58
Pb	3.46	5.18	60.0	2.79	3.15	53.0	2.13	2.02	48.7	1.83	1.97	51.8
Tl	2.08	0.008	0.38	1.09	0.004	0.37	0.52	0.002	0.38	0.280	0.0008	0.28
Al	960	34500	97.3	357	17500	98.0	300	6660	95.7	230	3290	93.5
Ga	0.910	16.7	94.8	0.560	8.26	93.7	0.440	3.06	87.4	0.260	1.50	85.2
Y	0.036	1.71	97.9	0.026	0.850	97.0	0.018	0.353	95.1	0.017	0.200	92.2
La	0.050	1.74	97.2	0.013	0.844	98.5	0.008	0.347	97.7	0.004	0.171	97.7
Ce	0.019	1.71	98.9	0.004	0.846	99.5	0.002	0.344	99.4	0.002	0.180	98.9
Pr	0.033	1.71	98.1	0.003	0.850	99.6	0.003	0.345	99.1	0.002	0.172	98.9
Nd	0.030	1.74	98.3	0.003	0.854	99.6	0.002	0.343	99.4	0.001	0.174	99.4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Sm	0.033	1.76	98.2	0.004	0.862	99.5	0.002	0.350	99.4	0.001	0.176	99.4
Eu	0.045	1.73	97.5	0.002	0.856	99.8	0.002	0.344	99.4	0.001	0.172	99.4
Tb	0.034	1.76	98.1	0.001	0.872	99.9	не опр.	0.353	~100	не опр.	0.178	~100
Gd	0.032	1.78	98.2	0.007	0.880	99.2	не опр.	0.357	~100	не опр.	0.185	~100
Dy	0.034	1.76	98.1	0.001	0.888	99.9	не опр.	0.354	~100	не опр.	0.184	~100
Ho	0.034	1.79	98.1	0.001	0.874	99.9	не опр.	0.359	~100	не опр.	0.180	~100
Er	0.036	1.78	98.0	0.001	0.876	99.9	не опр.	0.356	~100	не опр.	0.180	~100
Tm	0.031	1.75	98.3	0.001	0.866	99.9	не опр.	0.354	~100	не опр.	0.176	~100
Yb	0.027	1.73	98.5	0.002	0.862	99.8	0.001	0.344	99.7	не опр.	0.176	~100
Lu	0.034	1.75	98.1	0.001	0.874	99.9	не опр.	0.351	~100	не опр.	0.176	~100
V	0.61	1.84	75.1	0.64	0.94	59.5	0.73	0.36	33.0	0.75	0.19	20.2
As	0.38	1.82	82.7	0.42	0.76	64.4	0.24	0.36	60.0	0.33	0.11	25.0
Sb	1.13	0.95	45.7	0.82	0.42	33.9	0.49	0.16	22.6	0.34	0.067	16.5
U	0.229	1.72	88.2	0.175	0.812	82.3	0.160	0.236	59.6	0.089	0.098	52.4

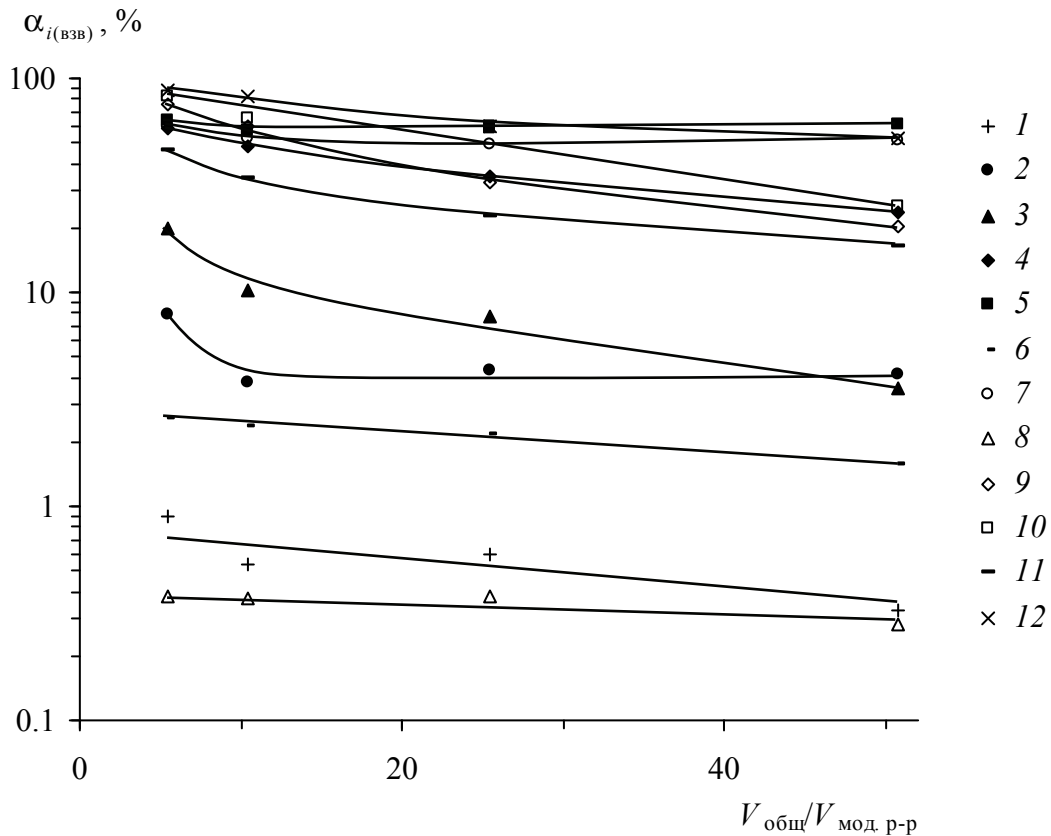


Рис. 5.6. Изменение долей химических элементов во взвешенном состоянии ($\alpha_{i(взв)}$)

в опытах с высокими значениями pH в зависимости от степени разбавления модельного раствора “р. Юрьева” морской водой ($V_{общ}/V_{мод. р-р}$)

i: 1 – Mn, 2 – Co, 3 – Ni, 4 – Cu, 5 – Zn, 6 – Cd, 7 – Pb, 8 – Tl, 9 – V, 10 – As, 11 – Sb, 12 – U

Железо и алюминий. В процессе нейтрализации модельного раствора “р. Юрьева” первым осаждается гидроксид железа, с которым уже при $\text{pH} = 3.37$ связано 93.9% всего железа. При дальнейшем снижении кислотности доля железа в форме взвешенного гидроксида возрастает, достигая 95.5–97.2% при $\text{pH} = 3.73\text{--}4.65$ и 98.3–99.8% при $\text{pH} = 7.53\text{--}7.77$. Удаление алюминия из раствора вначале, вероятно, осуществляется не в виде собственной фазы гидроксида алюминия, а путем адсорбции или соосаждения с гидроксидом железа. В результате количество взвешенных форм алюминия плавно увеличивается с 1.0 до 3.4% в интервале pH от 3.37 до 4.17. Собственная фаза гидроксида алюминия, по-видимому, образуется при $\text{pH} \geq 4.4\text{--}4.6$, поскольку при $\text{pH} = 4.65$ доля взвешенных форм алюминия составляет 7.4% и его иммобилизация в таком количестве вряд ли может быть вызвана процессами сорбции или соосаждения. В слабощелочной среде с $\text{pH} = 7.53\text{--}7.77$, соответствующей таковой в природной морской воде, практически весь алюминий (93.5–98.0%) присутствует в форме взвеси гидроксида, причем ее вклад немного снижается по мере увеличения степени разбавления модельного раствора морской водой.

Считая, что хемогенная взвесь состоит из гидроксидов железа и алюминия, по данным о содержании взвешенных форм этих элементов можно рассчитать количества $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$ и определить их соотношение в зависимости от pH водной среды и степени разбавления модельного раствора морской водой. Как видно в табл. 5.15, в области осаждения гидроксида железа содержание примеси гидроксида алюминия постепенно увеличивается от 2.5% при $\text{pH} = 3.37$ до 15.9% при $\text{pH} = 4.65$. В слабощелочных условиях ($\text{pH} = 7.53\text{--}7.77$), когда происходит полное осаждение гидроксидов железа и алюминия, их массовое соотношение становится постоянным и равным соответственно 30 и 70%.

Таблица 5.15. Зависимость компонентного состава хемогенной взвеси от величины pH смеси и степени разбавления модельного раствора “р. Юрьева” морской водой

Эксперимент	pH	Разбавление модельного раствора $V_{\text{общ}}/V_{\text{мод. р-р}}$	Доля от суммы гидроксидов, %	
			$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3$
I	3.37	1 : 5.2	97.54	2.46
II	3.73	1 : 10.2	96.21	3.79
III	4.17	1 : 25.2	91.50	8.50
IV	4.65	1 : 50.2	84.06	15.94
I'	7.63	1 : 5.4	29.78	70.22
II'	7.53	1 : 10.4	29.54	70.46
III'	7.77	1 : 25.5	30.05	69.95
IV'	7.66	1 : 50.7	30.69	69.31

Марганец. Во всем изученном диапазоне кислотности марганец почти полностью находится в растворенном состоянии. Вклад его взвешенных форм составляет 0.12% при $\text{pH} = 3.37$ и 0.04–0.06% при $\text{pH} = 3.73\text{--}4.65$. В слабощелочной среде с $\text{pH} = 7.53\text{--}7.77$ доля взвешенных форм марганца возрастает до 0.33–0.90%, показывая тенденцию к снижению при увеличении отношения объемов морской воды и модельного раствора. Это означает, что главной фазой-носителем марганца является гидроксид алюминия.

Кобальт. Подобно марганцу, иммобилизация кобальта на гидроксидах железа и алюминия невелика. В кислой области при $\text{pH} \leq 4.65$ на долю взвешенных форм кобальта приходится $0.49 \pm 0.06\%$, тогда как в условиях полного осаждения гидроксида алюминия при $\text{pH} = 7.53\text{--}7.77$ – на порядок больше: $5.0 \pm 1.9\%$. В аэрированных водах кобальт может присутствовать в трехвалентном состоянии, в котором он проявляет

свойства элементов-гидролизатов и должен эффективно соосаждаться с гидроксидами железа и алюминия. Незначительное накопление кобальта в осадках гидроксидов указывает на его двухвалентное состояние.

Никель. Характерной особенностью фазового фракционирования никеля в процессе образования гидроксидов железа и алюминия при смешении кислых вулканических вод с морской водой служит уменьшение доли его взвешенных форм в кислой среде при увеличении рН: с 4.1% при рН = 3.37 до 2.6–2.8% при рН = 4.17–4.65. Это противоречит известному факту повышения эффективности сорбции и соосаждения тяжелых металлов на гидроксиде железа с возрастанием величины рН. Однако можно предположить, что кислотно-щелочные условия оказывают меньшее влияние на иммобилизацию никеля гидроксидами железа и алюминия, чем разбавление модельного раствора, поскольку взаимодействие с высокоминерализованной морской водой вызывает десорбцию элементов, поглощенных на более ранних стадиях смешения. Данная гипотеза подтверждается результатами экспериментов в слабощелочной области, где при почти неизменном значении рН (7.65 ± 0.10) наблюдается снижение доли взвешенного никеля от 20.0 до 3.6% при увеличении степени разбавления модельного раствора морской водой от 1 : 5 до 1 : 50.

Медь. Поведение меди в процессе смешения модельного раствора с морской водой сходно с поведением никеля с той разницей, что по абсолютной величине количество ее взвешенных форм существенно выше. Как и для никеля, доля взвешенных форм меди уменьшается при увеличении содержания морской воды в смеси: в кислой среде – от 21.2% при разбавлении модельного раствора 1 : 5 и рН = 3.37 до 4.8% при разбавлении 1 : 50 и рН = 4.65; в интервале рН = 7.65 ± 0.10 – от 58.0 до 23.7% при изменении соотношения объемов модельного раствора “р. Юрьева” и морской воды от 1 : 5 до 1 : 50.

Цинк. В области низких значений рН распределение цинка близко соответствует таковому для меди, включая снижение доли взвешенных форм от 20.0 до 6.5% по мере увеличения степени разбавления модельного раствора. Однако в слабощелочных условиях при рН = 7.65 ± 0.10 вклад взвешенных форм цинка остается постоянным и равным $60.3 \pm 3.1\%$ вне зависимости от стадии разбавления модельного раствора морской водой.

Кадмий. В отличие от цинка фазовое фракционирование кадмия выражено очень слабо: вклад его взвешенных форм не превышает 0.3% при рН ≤ 4.65 и 1.6–2.6% при рН = 7.65 ± 0.10 . Причина низкой эффективности иммобилизации кадмия не вполне

ясна, но, скорее всего, обусловлена намного бóльшим ионным радиусом (0.99 \AA) по сравнению с таковым для цинка (0.83 \AA), что осложняет его изоморфное вхождение в свежеосажденные гидроксиды железа (III) и алюминия с ионными радиусами катионов соответственно 0.67 и 0.57 \AA .

Свинец. Доля взвешенных форм свинца как в кислой, так и в слабощелочной среде практически не зависит от степени разбавления модельного раствора морской водой, составляя $9.3 \pm 1.6\%$ при $\text{pH} = 3.37\text{--}4.65$ и $53.4 \pm 4.8\%$ при $\text{pH} = 7.65 \pm 0.10$.

Таллий. Все эксперименты показывают незначительный вклад взвешенных форм таллия, не превышающий 0.4% . В аэрированных водах таллий может находиться в одно- и трехвалентном состояниях. Одновалентный таллий по химическим свойствам подобен щелочным металлам, которые по сравнению с элементами более высокой валентности характеризуются слабой способностью к иммобилизации на твердых фазах. Трехвалентный таллий, устойчивый в сильно окислительной среде, входит в группу элементов-гидролизатов, эффективно сорбирующихся и соосаждающихся с гидроксидами железа и алюминия. В модельном растворе “р. Юрьева” изначально присутствовал одновалентный таллий, и в процессе смешения с морской водой его валентность не изменялась, что подтверждается крайне слабо выраженным переходом из раствора во взвешенные формы.

Галлий. Галлий является близким химическим и геохимическим аналогом алюминия, что предполагало его более интенсивное соосаждение с гидроксидом алюминия по сравнению с гидроксидом железа. Однако в ходе экспериментов выявлены резкие различия поведения этих элементов в процессе фазового фракционирования при смешении кислых вулканических и морских вод. Количество взвешенного алюминия в кислой среде возрастает от 1.0% при $\text{pH} = 3.37$ до 7.4% при $\text{pH} = 4.65$, а основная масса гидроксида алюминия осаждается при $\text{pH} \geq 4.7\text{--}5.0$. Доля взвешенного галлия в указанном диапазоне pH , напротив, составляет $94.6 \pm 2.3\%$, свидетельствуя о высокой эффективности его соосаждения с гидроксидом железа. При $\text{pH} = 7.65 \pm 0.10$ наблюдается слабо выраженное уменьшение вклада взвешенных форм галлия с 94.8 до 85.2% при увеличении степени разбавления модельного раствора от $1 : 5$ до $1 : 50$.

Иттрий и редкоземельные элементы. В области образования гидроксида железа во взвешенное состояние переходит лишь небольшая часть ($0.8\text{--}2.8\%$) иттрия и редкоземельных элементов, тогда как после осаждения гидроксида алюминия при $\text{pH} = 7.65 \pm 0.10$ доля их взвешенных форм возрастает до $92\text{--}98$ и $97\text{--}100\%$. Отсюда

следует, что в отличие от галлия фазой-коллектором этих элементов служит гидроксид алюминия.

Ванадий, мышьяк, сурьма. В окислительной обстановке зоны гипергенеза элементы этой группы образуют оксианионы, которые эффективно сорбируются и соосаждаются с гидроксидами алюминия и, особенно, железа. На начальном этапе нейтрализации происходит значительное уменьшение вклада взвешенных форм ванадия и мышьяка соответственно с 79.2 и 83.6% при $pH = 3.37$ и разбавлении модельного раствора 1 : 5 до 16.5 и 34.9% при $pH = 4.65$ и разбавлении 1 : 50. Это может быть связано как напрямую с изменением кислотности водной среды, так и с процессами десорбции, вызванными увеличением минерализации растворов с более высокими значениями pH вследствие возрастания в них доли морской воды. Последнее предположение подтверждает столь же сильное снижение количества взвешенных форм ванадия и мышьяка (с 75.1 до 20.2% и с 82.7 до 25.0%) при увеличении степени разбавления модельного раствора морской водой с 1 : 5 до 1 : 50 в слабощелочной среде при почти постоянном значении $pH = 7.65 \pm 0.10$.

Для сурьмы эффект разбавления проявляется только в слабощелочных условиях, когда ее доля во взвеси снижается с 45.7 до 16.5%. В кислой области при $pH = 3.73$ отмечается максимум иммобилизации сурьмы (43.1%), наличие которого ранее было установлено методом радиоактивных трассеров [Фазлуллин и др., 1992]. При более низких и высоких значениях pH (3.37 и 4.17–4.65) вклад взвешенных форм заметно уменьшается, составляя соответственно 28.0 и 17.2–30.6%.

Уран. На стадии осаждения гидроксида железа количество урана, находящегося во взвешенном состоянии, невелико и возрастает от 0.76% при $pH = 3.37$ и разбавлении модельного раствора 1 : 5 до 5.0% при $pH = 4.65$ и разбавлении 1 : 50. В опытах с $pH = 7.65 \pm 0.10$ более половины урана переходит во взвешенные формы, вклад которых снижается с 88.2 до 52.4% при изменении соотношения объемов модельного раствора и морской воды от 1 : 5 до 1 : 50.

Одним из важных результатов проведенных экспериментов стало выявление для многих микроэлементов зависимости, согласно которой при прочих равных условиях доля элемента во взвеси снижается при увеличении степени разбавления модельного раствора “р. Юрьева” морской водой, или, что то же самое, при уменьшении массового отношения осадок гидроксидов : раствор.

Причиной этого могут быть два фактора. Во-первых, при увеличении объема раствора, приходящегося на единицу массы гидроксидов, должно происходить

частичное растворение последних с высвобождением микроэлементов-примесей. Гидроксид железа обладает чрезвычайно низкой растворимостью в нейтральной и слабощелочной среде, включая морскую воду [Bugne, Kester, 1976; Zafiriou, True, 1980], и поэтому не может обеспечивать сколько-нибудь значимое снижение относительного содержания взвешенных форм микроэлементов. Растворимость гидроксида алюминия в морской воде составляет 0.1–0.2 мг Al/л [Савенко, Савенко, 2011] и может играть заметную роль в фазовом фракционировании микроэлементов только при содержании этой твердой фазы менее 1–2 мг/л. Поскольку количество осаждающегося гидроксида алюминия в наших экспериментах существенно превышало этот уровень (табл. 5.14), влиянием его частичного растворения также можно пренебречь.

Во-вторых, благодаря намного большей минерализации морской воды по сравнению с модельным раствором “р. Юрьева” и его природными аналогами увеличение доли морской воды должно сопровождаться смещением сорбционно-десорбционных равновесий и переходом в раствор части ранее адсорбированных элементов, основным источником которых служат кислые вулканические воды. Этот механизм реализуется только в отношении адсорбированных форм и не затрагивает соосажденные микроэлементы, находящиеся в составе изоморфных примесей. Поэтому неодинаковая степень проявления эффекта разбавления модельного раствора морской водой, по-видимому, обусловлена вариациями соотношения адсорбированных и изоморфных форм нахождения разных микроэлементов в осадках гидроксидов железа и алюминия.

Интересно сравнить данные описанных выше экспериментов и натуральных наблюдений по составу взвешенного вещества из зон смешения кислых вулканических и морских вод. При этом необходимо учитывать три обстоятельства. Первое связано с тем, что природные взвеси из прибрежных зон, помимо хемогенных гидроксидов, всегда содержат некоторое количество терригенного материала, имеющего иной химический состав. Второе обстоятельство аналитического характера состоит в том, что образцы взвесей перед химическим анализом, как правило, не отмывают от растворимых солей, захваченных с морской водой [Зеленов, 1972], в силу чего требуется введение соответствующих поправок. Однако если концентрация элемента i во взвешенном веществе значительно выше содержания его растворенных форм в морской воде, удобнее использовать отношение концентраций i/Fe во взвеси, поскольку в этом случае при сравнении данных экспериментального моделирования и полевых исследований вклад морских солей можно не учитывать. Третье – следует иметь в виду сильную временную изменчивость химического состава вод кислых вулканических

водотоков [Фазлуллин, 1999а], благодаря которой удовлетворительным согласованием экспериментально определенных и наблюдаемых в природе отношений i/Fe можно считать расхождение в пределах половины порядка величины (± 5 раз).

А.З. Миклишанский с соавторами [1989] выполнили синхронные измерения концентраций железа и микроэлементов в воде из устья р. Юрьева и во взвесах, отобранных в зонах осаждения гидроксида железа ($pH = 3.86$) и полного осаждения гидроксидов железа и алюминия ($pH = 6.32$). В табл. 5.16 приведено сопоставление полученных в этой работе отношений i/Fe с результатами экспериментов, для которых отношения i/Fe были умножены на поправочный коэффициент K_i , учитывающий различия концентраций элементов в воде р. Юрьева и модельном растворе (см. табл. 5.7):

$$K_i = \frac{(i/Fe)_R}{(i/Fe)_{MS}}, \quad (5.3)$$

где $(i/Fe)_R$ и $(i/Fe)_{MS}$ – отношения i/Fe в воде р. Юрьева и модельном растворе.

Как показано в табл. 5.16, для меди, галлия, редкоземельных элементов и сурьмы отмечается близкое соответствие отношений i/Fe во взвесах из зон осаждения гидроксидов железа и алюминия и в осадках гидроксидов, образованных в экспериментальных условиях при $pH = 3.76 \pm 0.40$ и 7.65 ± 0.10 . Для марганца, кобальта, мышьяка и цинка экспериментальные оценки отношений i/Fe и данные полевых исследований согласуются в пределах порядка величины, что с учетом непостоянства концентраций растворенных макро- и микроэлементов в водах р. Юрьева, присутствия терригенных взвесей и действия других побочных факторов можно признать вполне приемлемым. Только для одного элемента – урана – расхождения экспериментальных и наблюдаемых значений этого отношения выходят далеко за пределы допустимых, составляя 160–380 раз в зоне осаждения гидроксида железа и 45–77 раз в области полного осаждения гидроксидов железа и алюминия. Столь большие расхождения могут быть вызваны нахождением в природных водах р. Юрьева растворенного двухвалентного железа [Борисенков, 1967], восстанавливающего шестивалентный уран до четырехвалентного состояния, в котором эффективность его соосаждения с гидроксидом железа (III) резко возрастает.

С.М. Фазлуллин и В.С. Савенко [1992] определили концентрации железа, марганца, никеля, меди и цинка во взвешенном веществе из зоны смешения вод р. Юрьева с морской водой в широком диапазоне pH . По величине кислотности водной среды данные были разделены на три группы. В первую группу было включено 9 проб,

отобранных из вод с рН = 2.9–4.2 в области преимущественного осаждения гидроксида железа с минимальной примесью ($\leq 10\%$) гидроксида алюминия, и одна проба с рН = 5.2, при котором взвесь, кроме гидроксида железа, могла содержать значительные количества гидроксида алюминия. Во вторую группу вошли пробы с рН = 5.5–7.4, соответствующим почти эквивалентной нейтрализации кислых вод р. Юрьева щелочным резервом морской воды и практически полному осаждению гидроксидов железа и алюминия. Третью группу составили пробы с рН >8.0, при котором осаждение гидроксидов железа и алюминия происходило в условиях большого избытка неконтаминированной морской воды, содержащей взвешенные вещества биогенно-терригенного генезиса.

Таблица 5.16. Сравнение наблюдаемых [Миклишанский и др., 1989] и экспериментальных значений отношений i/Fe во взвесьях из зон нейтрализации вод р. Юрьева

Отношение (i/Fe) $\times 10^4$	Натурные наблюдения		K_i^*	Эксперимент	
	рН = 3.86	рН = 6.32		рН = 3.76 \pm 0.40	рН = 7.65 \pm 0.10
Mn/Fe	0.098	1.5	0.047	0.011–0.030	0.11–0.20
Co/Fe	0.019	0.14	0.16	0.0010–0.0014	0.0082–0.017
Cu/Fe	0.098	1.5	0.11	0.16–0.17	0.47–0.80
Zn/Fe	1.1	3.4	0.49	9.7–14.1	29–122
Ga/Fe	2.5	2.9	0.23	1.7–2.0	1.6–1.7
La/Fe	0.016	2.1	2.26	0.018–0.028	1.7–1.8
Ce/Fe	0.031	8.3	5.23	0.074–0.11	4.0–4.3
Pr/Fe	0.00043	0.65	0.56	0.0068–0.013	0.43–0.45
Sm/Fe	0.0038	0.90	0.46	0.0074–0.14	0.36–0.37
Eu/Fe	0.0010	0.16	0.16	0.0019–0.0036	0.12–0.13
Tb/Fe	–	0.16	0.084	0.0009–0.0013	0.066–0.069
Dy/Fe	0.0051	0.66	0.90	0.011–0.014	0.72–0.75
Er/Fe	0.0037	0.64	0.29	0.0041–0.0048	0.23–0.24
Yb/Fe	0.0038	0.53	0.30	0.0048–0.0060	0.23–0.24
Lu/Fe	–	0.10	0.054	0.0009–0.0011	0.043–0.044
As/Fe	64	61	10.5	8.4–9.8	5.3–8.7
Sb/Fe	0.056	–	0.032	0.0093–0.015	0.010–0.014
U/Fe	0.64	7.7	0.22	0.0017–0.0039	0.10–0.17

* Для расчетов K_i использовали средние концентрации растворенных форм микроэлементов в водах р. Юрьева по данным А.З. Миклишанского и др. [1989].

Таблица 5.17. Сравнение наблюдаемых [Фазлуллин, Савенко, 1992] и экспериментальных значений отношений i/Fe во взвесьях из зон нейтрализации вод р. Юрьева

Отношение (i/Fe) $\times 10^4$	Натурные наблюдения		K_i^*	Эксперимент ^{**}		Взвесь океана [Савенко, 1988]
	pH < 5.5	pH = 5.5–7.4		pH > 8.0	pH = 3.37–4.65	
Mn/Fe	4.1	8.4	145	0.36 (0.21–0.60)	3.0 (2.1–3.9)	250
Ni/Fe	3.5	14	34	0.21 (0.15–0.31)	0.53 (0.41–0.67)	88
Cu/Fe	2.0	4.1	35	0.45 (0.42–0.51)	1.7 (1.3–2.2)	375
Zn/Fe	5.1	44	227	12.6 (10.0–14.7)	69 (30–127)	750

* Для расчетов K_i использовали средние концентрации растворенных форм микроэлементов в водах р. Юрьева по данным С.М. Фазлуллина [1999а].
 ** Среднее и диапазон отношений i/Fe (в скобках).

Аналогично табл. 5.16, в табл. 5.17 представлено сравнение отношений Mn/Fe, Ni/Fe, Cu/Fe и Zn/Fe во взвесах, образующихся на трех указанных стадиях нейтрализации вод р. Юрьева морской водой, и в хемогенных гидроксидах, осажденных при $pH = 3.37-4.65$ и $7.53-7.77$ в экспериментальных условиях. Значения отношений Cu/Fe и Zn/Fe, определенные по данным полевых исследований и экспериментов, хорошо согласуются между собой во всем диапазоне кислотности водной среды. Отношение Mn/Fe в природных взвесах в области преимущественного осаждения гидроксида железа превышает экспериментальную оценку примерно на порядок величины, тогда как на стадии полного осаждения гидроксидов железа и алюминия отличается от нее несущественно. Расхождение отношений Mn/Fe в кислой среде, скорее всего, объясняется присутствием в зоне нейтрализации примеси терригенного материала с более высокой массовой долей марганца по отношению к железу. С увеличением степени разбавления вулканических вод морской водой вклад терригенного материала в состав взвешенного вещества уменьшается, что приводит к снижению и, в конечном счете, нивелированию различий экспериментальных и наблюдаемых отношений Mn/Fe. Отношение Ni/Fe в природных взвесах больше экспериментальных значений в 17 раз в зоне осаждения гидроксида железа и в 26 раз в области полной нейтрализации. Однако о репрезентативности исходных данных судить трудно, поскольку расчетные оценки базируются лишь на нескольких измерениях концентрации никеля в воде р. Юрьева [Фазлуллин, 1999a].

На конечной стадии нейтрализации кислых вулканических вод морской водой отношения Mn/Fe, Ni/Fe, Cu/Fe и Zn/Fe в природных взвесах выше характерных для первой и второй стадий нейтрализации и приближаются к таковым во взвеси открытого океана [Савенко, 1988]. Поскольку при $pH > 8.0$ в зоне смешения преобладает неконтаминированная морская вода, основная масса взвешенного вещества здесь также должна быть представлена “нормальной” океанской взвесью с типичным для нее химическим составом. Поэтому отличия отношений Mn/Fe, Ni/Fe, Cu/Fe и Zn/Fe во взвесах третьей зоны нейтрализации от первых двух связаны, прежде всего, с изменением соотношения масс хемогенного и фонового биогенно-терригенного материала, а не с процессом фазового фракционирования химических элементов.

5.5. ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5

1. В процессе нейтрализации вод кислых вулканических источников щелочным резервом морской воды осуществляется последовательное осаждение гидроксидов железа (III) и алюминия, которое приводит к фазовому фракционированию биогенных

элементов (Si, P) и микроэлементов, обусловленному соосаждением (сорбцией) их растворенных форм с указанными гидроксидами.

2. Эффективность соосаждения кремния зависит от кислотно-щелочных условий водной среды и во всем диапазоне pH выше для гидроксида алюминия, чем для гидроксида железа. При переходе от нейтральной среды к слабощелочной, характерной для морской воды, удаление кремния из раствора гидроксидом железа в 2.5 раза снижается, тогда как его извлечение гидроксидом алюминия, напротив, примерно в 2 раза возрастает. Интегральным результатом соосаждения кремния с гидроксидами железа и алюминия является увеличение его содержания в хемогенной взвеси, которое достигает максимума при кислотности неконтаминированной морской воды.

3. Соосаждение фосфора с обеими фазами гидроксидов также контролируется величиной pH смешивающихся вод, но в отличие от кремния происходит намного эффективнее с гидроксидом железа по сравнению с гидроксидом алюминия. Содержание фосфора в хемогенной взвеси увеличивается, начиная с $pH > 7.0$, и особенно резко при $pH > 7.5$. Даже при максимальном содержании фосфора образующаяся хемогенная взвесь способна сорбировать растворенные фосфаты из морской воды, снижая биопродукционный потенциал прибрежных и более удаленных акваторий.

4. Среди микроэлементов наиболее ярко фазовое фракционирование проявляется для галлия, с одной стороны, а также для иттрия и редкоземельных элементов, с другой: 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 ($pH = 3.37–7.77$), 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%.

5. Степень соосаждения микроэлементов, помимо величины pH, зависит от относительной доли объема морской воды, с ростом которой происходит смещение адсорбционных равновесий и изменение эффективности соосаждения. При $pH = 7.65 \pm 0.10$ 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%.

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

Заключение

Результаты исследования позволяют сделать следующие *общие выводы*.

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 процессов 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 эпиптермальном 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 V/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 изоморфизма: $Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + xHCO_3^- + xF^- = Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x F_{2+x} + xPO_4^{3-} + xH^+$ 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 в

среднем 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 снижается 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 аммония, 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 уменьшает 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 pH 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 pH неконтаминированной морской воды. Фосфор намного эффективнее соосаждается с гидроксидом железа, чем с гидроксидом алюминия. Содержание фосфора в хемогенной взвеси увеличивается при $\text{pH} > 7.0$ и особенно резко при $\text{pH} > 7.5$.

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 pH. 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 литературы

- Аплонов В.С.* Поведение некоторых тяжелых металлов (Cd, Zn, Pb, Cu) на границе река–море (по экспериментальным данным) // Тез. докл. XII Международн. школы морской геологии “Геология морей и океанов”. Т. II. М.: ГЕОС, 1997. С. 61.
- Архангельский А.Д., Залманзон Э.С.* Сравнительное литологическое исследование по вопросу о происхождении подземных вод Грозненских нефтяных месторождений // Бюлл. МОИП. Отд. геол. 1931. Т. 9. С. 282–301.
- Батурин Г.Н.* Уран в современном морском осадкообразовании. М.: Атомиздат, 1975. 151 с.
- Батурин Г.Н.* Фосфориты на дне океанов. М.: Наука, 1978. 231 с.
- Батурин Г.Н.* Геохимия железомарганцевых конкреций океана. М.: Наука, 1986. 327 с.
- Батурин Г.Н.* Руды океана. М.: Наука, 1993. 301 с.
- Батурин Г.Н.* Фосфатонакопление в океане. М.: Наука, 2004. 464 с.
- Батурин Г.Н., Савенко А.В.* Проблема фосфатизации известняков в свете экспериментальных исследований // Океанология. 2002. Т. 42. № 2. С. 210–217.
- Батурин Г.Н., Савенко В.С.* Новые данные о растворимости природных фосфатов в морской воде // Докл. АН СССР. 1980. Т. 255. № 3. С. 726–728.
- Батурин Г.Н., Савенко В.С.* О растворимости фосфатов кальция в морской воде // Геохимия. 1985. № 4. С. 548–553.
- Белов Н.В.* Об изоморфных замещениях в группе апатита // Докл. АН СССР. 1939. Т. 22. № 2. С. 90–93.
- Блисковский В.З.* О курските и франколите // Литология и полезн. ископаемые. 1976. № 3. С. 75–84.
- Богданов Ю.А., Лисицын А.П., Сагалевиц А.М., Гурвич Е.Г.* Гидротермальный рудогенез океанского дна. М.: Наука, 2006. 527 с.
- Борисенков В.И.* Некоторые условия миграции алюминия, железа и титана в поствулканическом гидротермальном процессе // Литология и полез. ископаемые. 1967. № 4. С. 67–75.
- Борнеман-Старынкевич И., Белов Н.В.* Об изоморфных замещениях в карбонат-апатите // Докл. АН СССР. 1940. Т. 26. № 8. С. 811–813.
- Борнеман-Старынкевич И., Белов Н.В.* О карбонат-апатитах // Докл. АН СССР. 1953. Т. 90. № 1. С. 89–92.
- Бражник А.В., Бражник С.Н.* Геохимия поверхностных вод в зоне сульфидизации и современное хемогенное осадкообразование (Северная Камчатка) // Гидрохимич. материалы. 1994. Т. 111. С. 151–157.

- Бреховских В.Ф., Казмирук В.Д., Савенко А.В.* Трансформация стока растворенных веществ в устьевой области Волги // *Геохимия*. 2005. № 6. С. 681–688.
- Бродская Н.Г.* Роль вулканизма в образовании фосфоритов. М.: Наука, 1974. 200 с.
- Бруевич С.В.* Щелочной резерв вод и грунтовых растворов морей и океанов // *Тр. Ин-та океанологии АН СССР*. Т. 63. М.: Наука, 1973. С. 18–56.
- Бунеев А.Н.* Основы гидрогеохимии минеральных вод осадочных отложений. М.: Медгиз, 1956. 228 с.
- Бушинский Г.И.* О происхождении морских фосфоритов // *Литология и полезн. ископаемые*. 1966. № 3. С. 23–48.
- Вернадский В.И.* Очерки геохимии // *Избранные сочинения*. Т. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1954. С. 5–392.
- Вижин В.В., Гоголев А.З., Сапрыкин А.В., Фризен Л.Ф.* Формы миграции ртути в водах реки Катунь // *Тез. докл. Всесоюзн. симпоз. “Ртуть в реках и водоемах”*. Новосибирск, 1990. С. 16.
- Виноградов А.П.* Введение в геохимию океана. М.: Наука, 1967. 215 с.
- Виноградов А.П.* Химический элементарный состав организмов моря. М.: Наука, 2001. 619 с.
- Волков И.И.* Железомарганцевые конкреции // *Химия океана. Геохимия донных осадков*. Т. 2. М.: Наука, 1979. С. 415–467.
- Гайоты Западной Пацифики и их рудоносность. М.: Наука, 1995. 368 с.
- Герасименко Л.М., Гончарова И.В., Жегалло Е.А. и др.* Процесс минерализации (фосфатизации) нитчатых цианобактерий // *Литология и полезн. ископаемые*. 1996. № 2. С. 208–214.
- Герасименко Л.М., Гончарова И.В., Заварзин Г.А. и др.* Динамика высвобождения нитчатых цианобактерий и поглощения фосфора цианобактериями // *Экосистемные перестройки и эволюция биосферы*. Вып. 1. М.: Наука, 1994. С. 348–353.
- Герасименко Л.М., Заварзин Г.А., Розанов А.Ю., Ушатинская Г.Т.* Роль цианобактерий в образовании фосфатных минералов // *Журн. общей биологии*. 1999. Т. 60. № 4. С. 415–430.
- 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.
- Голубев С.В., Ерофеева Е.А., Савенко А.В., Савенко В.С.* Поведение фосфора на кислотном-основном геохимическом барьере в зоне смешения кислых вулк-

- канических и морских вод // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5. География. 1998. № 2. С. 60–65.
- Голубев С.В., Савенко А.В.* Растворимость CaF_2 в морской воде и поровых растворах морских осадков // Тез. докл. ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. 18–19 апреля 2000 г. Москва. М.: Изд-во ГЕОХИ, 2000. С. 34.
- Голубев С.В., Савенко В.С.* Кинетика гомогенного осаждения фосфатов кальция из морской воды // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 1999. № 1. С. 34–38.
- Голубев С.В., Савенко В.С., Покровский О.С.* Экспериментальное изучение растворимости фосфатов кальция, осажденных из морской воды // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2000. № 2. С. 71–76.
- Гордеев В.В.* Геохимия системы река–море. М., 2012. 452 с.
- Гордеев В.В., Демина Л.Л.* Прямые наблюдения за гидротермами на дне Тихого океана (Галапагосская активная зона, депрессия Хесса) // Геохимия. 1979. № 6. С. 902–917.
- Градусов Б.П., Чижилова Н.П.* Факторы и география глинистых минералов речного стока // Докл. АН СССР. 1977. Т. 234. № 2. С. 425–428.
- Гричук Д.В.* Рудные элементы в гидротермальной системе срединно-океанического хребта // Геохимия. 1996. № 7. С. 650–672.
- Гричук Д.В.* Термодинамические модели субмаринных гидротермальных систем. М.: Научный мир, 2000. 304 с.
- Гурвич Е.Г.* Металлоносные осадки Мирового океана. М.: Научный мир, 1998. 340 с.
- Гурский Ю.Н.* Геохимия литогидросферы внутренних морей. Т. 1. М.: ГЕОС, 2003. 332 с.
- Гурский Ю.Н.* Геохимия литогидросферы внутренних морей. Т. 2. М.: ГЕОС, 2007. 450 с.
- Дедков А.П., Мозжерин В.И., Сафина Г.Р., Гусаров А.В.* Глобальный сток наносов и его изменчивость // Материалы Всероссийск. научн. конф. “Университеты России – фундаментальные исследования. География”. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2000. С. 70.
- Джейкок М., Парфит Дж.* Химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, 1984. 269 с.
- Дзоценидзе Г.С.* Роль вулканизма в образовании осадочных пород и руд. М.: Недра, 1969. 343 с.
- Дубинин А.В., Волков И.И.* Геохимия донных осадков Восточно-Тихоокеанского поднятия. Общая характеристика металлоносности // Литология и полез. ископаемые. 1992. № 6. С. 3–24.

- Ерофеева Е.А., Савенко В.С., Фазлуллин С.М.* Изменение концентраций фосфора и кремния в подкисленных водах устьевых участков рек районов современного вулканизма // Водные ресурсы. 1991. № 4. С. 106–113.
- Жариков В.А.* Основы физико-химической петрологии. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1976. 420 с.
- Закгейм А.Ю.* Введение в моделирование химико-технологических процессов. М.: Химия, 1973. 224 с.
- Зеленов К.К.* О выносе растворенного железа в Охотское море гидротермами вулкана Эбеко (о. Парамушир) // Докл. АН СССР. 1958. Т. 120. № 5. С. 1089–1092.
- Зеленов К.К.* Вулканы как источники рудообразующих компонентов осадочных толщ. М.: Наука, 1972. 214 с.
- Зеленов К.К., Зотов А.В., Максарева Т.С., Фокеев В.М.* Об особенностях нейтрализации кислых растворов морской водой // Изв. ВУЗов. Геология и разведка. 1965. № 9. С. 28–34.
- Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М.* Концентрирование микроэлементов. М.: Химия, 1982. 284 с.
- Иванова А.М., Коновалов Г.С.* О механическом и минералогическом составе взвешенных веществ некоторых рек Советского Союза // Гидрохимич. материалы. 1971. Т. 55. С. 79–89.
- Измайлов Н.А.* Электрохимия растворов. М.: Химия, 1966. 575 с.
- Казаков А.В.* Химическая природа фосфатного вещества фосфоритов и их генезис // Тр. НИИ по удобрениям и инсектофунгицидам. Вып. 139. 1937а. 74 с.
- Казаков А.В.* Фосфоритные фации и генезис фосфоритов // Геологические исследования агрономических руд СССР. М.-Л.: ОНТИ Главная редакция горно-топливной и геологоразведочной лит-ры, 1937б. С. 100–119.
- Казаков А.В.* Фосфатные фации. 1. Происхождение фосфоритов и геологические факторы формирования месторождений // Тр. НИИ по удобрениям и инсектофунгицидам. Вып. 145. 1939. 108 с.
- Казаков А.В.* Фторапатитовая система равновесий в условиях образования осадочных пород // Тр. Ин-та геологич. наук АН СССР. Вып. 114. Сер. геологич. (№ 40). 1950. С. 7–21.
- Кнубовец Р.Г.* Некоторые кристаллохимические особенности реальной структуры фосфатов кальция // Исследование фосфатов кальция физическими методами. Новосибирск: Наука, 1979. С. 22–29.

- Кононов В.И.* Геохимия термальных вод областей современного вулканизма. М.: Наука, 1983. 215 с.
- Кузнецов Ю.В., Щебетковский В.Н.* К изучению распределения радиоактивных изотопов между морскими водами и осадками // Геохимия. 1971. № 12. С. 1466–1472.
- Лазарева Е.В., Романкевич Е.А.* Транспорт органического вещества и глинистых минералов в эстуариях Арктических морей: эксперимент и натурные наблюдения // Океанология. 2009. Т. 49. № 1. С. 53–60.
- Лебедев В.И.* К теории минерализации глубинных хлоркальциевых вод // Химия в естественных науках. Л.: Изд-во Ленинград. ун-та, 1965. С. 207–215.
- Левич В.Г.* Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959. 699 с.
- Лисицын А.П.* Биокосная система подводных гидротерм (поступление эндогенного вещества) // Биогеохимия океана. М.: Наука, 1983. С. 60–72.
- Лисицын А.П.* Маргинальный фильтр океанов // Океанология. 1994. Т. 34. № 5. С. 735–748.
- Лисицын А.П., Богданов Ю.А., Гурвич Е.Г.* Гидротермальные образования рифтовых зон океана. М.: Наука, 1990. 256 с.
- Лисицын А.П., Богданов Ю.А., Мурдмаа И.О. и др.* Металлоносные осадки и их генезис // Геолого-геофизические исследования в юго-восточной части Тихого океана. М.: Наука, 1976. С. 289–379.
- Литология и геохимия осадков Тихого океана (трансoкеанский профиль) // Тр. Геологического ин-та. Вып. 334. М.: Наука, 1979. 262 с.
- Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 447 с.
- Масленников Б.М., Кавицкая Ф.А.* О фосфатном веществе фосфоритов // Докл. АН СССР. 1956. Т. 109. № 5. С. 990–993.
- Миклишанский А.З., Колотов В.П., Яковлев Ю.В.* Нейтронно-активационный анализ геотермальных вод и продуктов их взаимодействия с морскими водами // Геохимия. 1989. № 1. С. 142–147.
- Мировой водный баланс и водные ресурсы Земли. Л.: Гидрометеоздат, 1974. 637 с.
- Набоко С.И., Филькова Е.М.* Осадки из кислых вулканических вод и химическая дифференциация // Бюл. вулканол. станции СО АН СССР. 1966. № 42. С. 33–41.
- Немлихер Ю.Г., Батулин Г.Н., Калласте Т.Э., Мурдмаа И.О.* Преобразование гидроксил-апатита костного фосфата со дна океана в ходе фоссилизации // Литология и полезн. ископаемые. 2004. № 5. С. 539–551.
- Никитина Л.П.* Миграция металлов с активных вулканов в бассейны седиментации. М.: Наука, 1978. 80 с.

- Никольский Б.П., Смирнова Н.А., Панов М.Ю. и др.* Физическая химия. Л.: Химия, 1987. 880 с.
- Паламарчук И.К.* О составе обменных катионов в грунтах дна днепровских водохранилищ // Гидробиол. журн. 1972. Т. 8. № 5. С. 75–79.
- Перельман А.И.* Геохимия. М.: Высшая школа, 1989. 527 с.
- Перельман А.И., Касимов Н.С.* Геохимия ландшафта. М.: Астрейя–2000, 1999. 768 с.
- Покровский О.С., Савенко В.С.* Потенциометрическое исследование физико-химического состояния ртути в морской воде // Геохимия. 1994. № 12. С. 1745–1754.
- Попов Н.И., Федоров К.Н., Орлов В.М.* Морская вода. Справочное руководство. М.: Наука, 1979. 327 с.
- Савенко А.В.* Соосаждение фосфора с гидроксидом железа, образующимся при смешении подводных гидротермальных растворов с морской водой (по экспериментальным данным) // Геохимия. 1995а. № 9. С. 1383–1389.
- Савенко А.В.* Соосаждение урана с гидроокисью железа (III), образующейся в морской воде при окислении железа (II) // Геохимия. 1995б. № 10. С. 1472–1479.
- 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.
- Савенко А.В.* Оценка степени разбавления гидротермального гидроксида железа в подводных гидротермальных плюмах // Тез. докл. XII Международн. школы морской геологии “Геология морей и океанов”. Т. II. М.: ГЕОС, 1997. С. 178–179.
- Савенко А.В.* Соосаждение фтора с гидроксидом железа в морской воде // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 1998а. № 2. С. 70–71.
- Савенко А.В.* Соосаждение фосфора, мышьяка и ванадия с гидроксидом железа в гидротермальных плюмах // Докл. Акад. наук. 1998б. Т. 361. № 5. С. 679–681.
- Савенко А.В.* Экспериментальное моделирование соосаждения фосфора с карбонатом кальция при диагенезе морских осадков // Геохимия. 1998в. № 7. С. 471–473.
- Савенко А.В.* Взаимодействие гидроксилпатита с морской водой // Океанология. 1998г. Т. 38. № 5. С. 773–776.
- 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. 1999а. № 3. С. 281–288.
- Савенко А.В.* Роль гидротермальных оксигидроксидов железа в накоплении кобальта и никеля в металллоносных осадках океана (данные экспериментального моделирования) // Литология и полез. ископаемые. 1999б. № 4. С. 432–438.

- Савенко А.В.* О механизме накопления ртути в металлоносных осадках океана // Геохимия. 1999в. № 9. С. 1022–1024.
- Савенко А.В.* Экспериментальное изучение соосаждения фосфатов с карбонатом кальция // Водные ресурсы. 2000а. Т. 27. № 1. С. 87–90.
- Савенко А.В.* О механизме накопления бора в металлоносных осадках океана // Океанология. 2000б. Т. 40. № 2. С. 217–220.
- Савенко А.В.* Сорбция бора на речных взвешях и его баланс в океане // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5. География. 2000в. № 5. С. 29–31.
- Савенко А.В.* Экспериментальное изучение сорбции Hg на минеральных взвешях в зоне смешения речных и морских вод // Водные ресурсы. 2000г. Т. 27. № 6. С. 755–758.
- Савенко А.В.* Сорбция UO_2^{2+} на карбонате кальция // Радиохимия. 2001а. Т. 43. № 2. С. 174–177.
- Савенко А.В.* О механизме накопления фосфора в железомарганцевых конкрециях океана // Геохимия. 2001б. № 5. С. 573–576.
- Савенко А.В.* Экспериментальное определение толщины диффузионного пограничного слоя в придонных горизонтах Можайского водохранилища // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физика. Астрономия. 2001в. № 4. С. 68–69.
- Савенко А.В.* Соосаждение марганца, меди, цинка, свинца и кадмия с гидроксидом железа в гидротермальных плюмах (по данным лабораторного моделирования) // Океанология. 2001г. Т. 41. № 4. С. 527–532.
- Савенко А.В.* Сорбция фосфатов на кальците и арагоните из морской воды // Геохимия. 2001д. № 11. С. 1246–1248.
- Савенко А.В.* Эпитермальный геохимический барьер подводных гидротерм // Геохимические барьеры в зоне гипергенеза. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2002. С. 175–184.
- Савенко А.В.* Геохимия стронция, фтора и бора в зоне смешения речных и морских вод. М.: ГЕОС, 2003. 170 с.
- Савенко А.В.* Экспериментальное моделирование процесса соосаждения стронция с карбонатом кальция в устьевых областях рек // Геохимия. 2004. № 1. С. 94–103.
- Савенко А.В.* Экспериментальное изучение трансформации фосфатов железа и алюминия на геохимическом барьере река–море // Геохимия. 2005а. № 4. С. 459–464.
- Савенко А.В.* Растворимость родохрита и физико-химическое состояние марганца (II) в морской воде // Геохимия. 2005б. № 8. С. 899–903.
- Савенко А.В.* Сорбционно-осадительная иммобилизация тяжелых металлов на сульфитном геохимическом барьере // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2005в. № 6. С. 66–71.

- Савенко А.В.* Растворимость UO_2HPO_4 в морской воде // Радиохимия. 2006. Т. 48. № 1. С. 150–152.
- Савенко А.В.* Факторы, контролирующие геохимию урана в зоне смешения речных и морских вод // Геохимия. 2007а. № 9. С. 1030–1037.
- 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”. 12–16 ноября 2007 г. Т. II. М.: ГЕОС, 2007б. С. 71–73.
- 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.
- Савенко А.В.* Экспериментальное определение растворимости кремнезема и коэффициента активности $H_4SiO_4^0$ в нормальной и распресненной морской воде // Океанология. 2014а. Т. 54. № 2. С. 189–192.
- Савенко А.В.* Физико-химический механизм перераспределения фосфора в осадках высокопродуктивных районов океана (по данным экспериментального моделирования) // Геохимия. 2014б. № 5. С. 476–480.
- 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.
- 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.* Кажущаяся (условная) неконсервативность поведения кальция и гидрокарбонатов в устьях рек Черноморского побережья России // Материалы XXIV Международн. научн. конф. (Школы) по морской геологии “Геология морей и океанов”. 15–19 ноября 2021 г. Т. II. М.: ИО РАН, 2021. С. 143–147.
- Савенко А.В., Батулин Г.Н.* Экспериментальное изучение сорбции фосфора на диоксиде марганца // Геохимия. 1996. № 5. С. 472–474.
- Савенко А.В., Бреховских В.Ф., Покровский О.С.* Миграция растворенных микроэлементов в зоне смешения вод Волги и Каспийского моря (по многолетним данным) // Геохимия. 2014. № 7. С. 590–604.

- Савенко А.В., Волков И.И.* Абиогенное осаждение кремнезема в современном океане // Геохимия. 2003. № 6. С. 676–680.
- Савенко А.В., Демиденко Н.А., Покровский О.С.* Химическая трансформация стока растворенных веществ в устьевых областях Онеги и Мезени // Геохимия. 2016. № 5. С. 447–456.
- Савенко А.В., Демиденко Н.А., Покровский О.С.* Пространственно-временная изменчивость трансформации стока растворенных веществ в эстуарии Мезени // Океанология. 2019. Т. 59. № 2. С. 216–226.
- 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”. 12–16 ноября 2007 г. Т. II. М.: ГЕОС, 2007. С. 74–76.
- Савенко А.В., Покровский О.С.* Миграция растворенных веществ в устье р. Серебрянки бассейна Японского моря (Сихотэ-Алинский заповедник) // Водные ресурсы. 2014. Т. 41. № 6. С. 579–584.
- Савенко А.В., Покровский О.С.* Распределение растворенных веществ в эстуарии Енисея и на прилегающей акватории Карского моря и его межгодовая изменчивость // Геохимия. 2019. Т. 64. № 11. С. 1175–1186.
- Савенко А.В., Покровский О.С.* Трансформация стока растворенных веществ в устье р. Урал // Геохимия. 2020. Т. 65. № 8. С. 811–822.
- Савенко А.В., Покровский О.С.* Закономерности миграции главных ионов и растворенных микроэлементов в устье р. Савушкина (о. Парамушир, Северные Курилы) // Материалы XXIV Международн. научн. конф. (Школы) по морской геологии “Геология морей и океанов”. 15–19 ноября 2021 г. Т. II. М.: ИО РАН, 2021. С. 148–152.
- Савенко А.В., Покровский О.С., Кожин М.Н.* Трансформация стока растворенных веществ в устьевых областях малых водотоков южного побережья Кольского полуострова // Океанология. 2011. Т. 51. № 5. С. 837–848.
- Савенко А.В., Савенко В.С.* Растворимость CdCO_3 и физико-химическое состояние кадмия в морской воде // Геохимия. 2009. № 8. С. 886–889.
- Савенко А.В., Савенко В.С.* О формах нахождения растворенного галлия (III) в морской воде // Геохимия. 2010. № 9. С. 1006–1008.
- Савенко А.В., Савенко В.С.* Растворимость гидроксида алюминия и формы нахождения растворенного алюминия в морской воде // Океанология. 2011. Т. 51. № 2. С. 242–245.

- 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.
- Савенко А.В., Савенко В.С.* Устойчивость акцессорных минералов фтора в процессе формирования материкового стока растворенных веществ // *Процессы в геосредах.* 2019. № 1(19). С. 82–86.
- 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.* Влияние карбонатной щелочности на растворимость современных морских фосфоритов // *Океанология.* 2022. Т. 62. № 1. С. 59–63.
- 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.* 2021а. Т. 48. № 2. С. 207–212.
- Савенко А.В., Савенко В.С., Покровский О.С.* Фазовое фракционирование химических элементов в зонах смешения кислых вулканических и морских вод (по данным экспериментального моделирования) // *Геохимия.* 2021б. Т. 66. № 10. С. 926–937.
- Савенко А.В., Цыцарин А.Г., Повалишеникова Е.С.* Поведение стронция, фтора и бора в устьевых областях Кубани и Дона // *Водные ресурсы.* 2002. Т. 29. № 6. С. 732–742.
- Савенко В.С.* О генезисе фтора в атмосферных осадках // *Докл. АН СССР.* 1976. Т. 231. № 2. С. 463–466.
- Савенко В.С.* Химическая модель морской воды при температуре 0–36°C и солёности 5–35‰ // *Докл. АН СССР.* 1977. Т. 236. № 5. С. 1226–1229.
- Савенко В.С.* Экспериментальное изучение условий хемогенного осаждения фосфатов кальция из морской воды // *Докл. АН СССР.* 1978. Т. 243. № 5. С. 1302–1305.
- Савенко В.С.* О физико-химическом механизме образования морских фосфоритов // *Докл. АН СССР.* 1979. Т. 249. № 4. С. 972–976.
- Савенко В.С.* Об особенностях геохимии фтора в иловых водах осадков высокопродуктивных районов океана // *Геохимия.* 1983. № 12. С. 1791–1795.
- Савенко В.С.* Поверхностное натяжение и избыточная свободная энергия тонкодисперсных минералов // *Геохимия.* 1987. № 11. С. 1628–1636.

- Савенко В.С.* Элементарный химический состав океанского планктона // *Геохимия*. 1988. № 8. С. 1084–1089.
- Савенко В.С.* Основные закономерности поведения фосфора в поровых водах морских и океанских осадков // *Литология и полезн. ископаемые*. 1990. № 5. С. 33–49.
- Савенко В.С.* Физико-химические аспекты формирования современных океанских фосфоритов // *Геохимия*. 1992. № 3. С. 377–388.
- Савенко В.С.* Физико-химическое состояние таллия (I) и таллия (III) в морской воде // *Геохимия*. 2001. № 1. С. 95–98.
- Савенко В.С., Ерофеева Е.А.* О механизме сорбции фосфатов на гидроксиде железа // *Водные ресурсы*. 1999. Т. 26. № 3. С. 353–355.
- Савенко В.С., Савенко А.В.* Физико-химическое состояние кобальта и никеля в морской воде // *Океанология*. 1998. Т. 38. № 1. С. 79–84.
- Савенко В.С., Савенко А.В.* О формах нахождения хрома(III) и хрома(VI) в морской воде // *Геохимия*. 1999. № 5. С. 549–555.
- Савенко В.С., Савенко А.В.* Физико-химический анализ процессов современного океанского фосфоритообразования. М.: ГЕОС, 2005. 142 с.
- Савенко В.С., Савенко А.В.* Геохимия фосфора в глобальном гидрологическом цикле. М.: ГЕОС, 2007. 248 с.
- Савенко В.С., Савенко А.В.* Экспериментальные методы изучения низкотемпературных геохимических процессов. М.: ГЕОС, 2009. 303 с.
- Савенко В.С., Савенко А.В., Покровский О.С.* Растворимость $BaSO_4$ и физико-химическое состояние бария в морской воде // *Океанология*. 2019. Т. 59. № 6. С. 939–943.
- Савенко В.С., Шаталов И.А.* Растворимость атакамита и физико-химическое состояние меди в морской воде // *Геохимия*. 1998. № 8. С. 842–847.
- Савенко В.С., Шаталов И.А.* Растворимость гидроцинкита и физико-химическое состояние цинка в морской воде // *Геохимия*. 1999. № 10. С. 1134–1136.
- Савенко В.С., Шаталов И.А.* Растворимость минералов и формы нахождения свинца в морской воде // *Океанология*. 2000. Т. 40. № 4. С. 527–534.
- Савченко А.В., Грамм-Осипов Л.М., Марьяш А.А.* Физико-химическое моделирование поведения микроэлементов при смешении кислой речной воды (река Юрьева) с морской водой // *Океанология*. 2008. Т. 48. № 4. С. 520–526.
- Сауков А.А., Айдиньян Н.К., Озерова Н.А.* Очерки геохимии ртути. М.: Наука, 1972. 334 с.
- Сауков А.А., Озерова Н.А.* Ртуть // *Металлы в осадочных толщах. Тяжелые цветные металлы. Малые и редкие металлы*. М.: Наука, 1965. С. 208–231.

- Семенченко В.К.* Современные проблемы теории растворов. М.: Всесоюзн. хим. об-во им. Д.И. Менделеева, Моск. отд., 1939. 76 с.
- Сердюченко Д.П., Глебов А.В.* Железо // *Металлы в осадочных толщах. Черные металлы. Цветные и легкие металлы.* М.: Наука, 1964. С. 18–99.
- Скопинцев Б.А.* Формирование современного химического состава вод Черного моря. Л.: Гидрометеиздат, 1975. 336 с.
- Смирнов А.И.* Вещественный состав и условия формирования основных типов фосфоритов. М.: Недра, 1972. 196 с.
- Советский энциклопедический словарь. М.: Советская энциклопедия, 1985. 1600 с.
- Старик И.Е.* Основы радиохимии. Л.: Наука, 1969. 647 с.
- Страхов Н.М.* Проблемы геохимии современного океанского литогенеза. М.: Наука, 1976. 299 с.
- Супаташвили Г.Д., Шарова И.А., Голиадзе Н.С.* Роль сорбционных процессов в межfazном распределении меди в природных водах // *Литология и полез. ископаемые.* 1977. № 6. С. 99–104.
- Тамбиев С.Б., Демина Л.Л., Богданова О.Ю.* Биогеохимические циклы марганца и других металлов в гидротермальной зоне бассейна Гуаймас (Калифорнийский залив) // *Геохимия.* 1992. № 2. С. 201–213.
- Тихомирова Н.С., Орлеанский В.К.* Моделирование фосфатоосаждения в лабораторных культурах // *Литология и полезн. ископаемые.* 1994. № 2. С.135–140.
- Уайт Д.Е.* Термальные воды вулканического происхождения // *Геохимия современных поствулканических процессов.* М.Мир, 1965. С. 78–101.
- Урусов В.С.* Теоретическая кристаллохимия. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987. 275 с.
- Фазлуллин С.М.* Геохимическая система р. Юрьева (Курильские о-ва): условия поступления и выноса химических элементов в бассейн реки // *Вулканология и сейсмология.* 1999а. № 1. С. 54–67.
- Фазлуллин С.М.* Геохимическая система р. Юрьева (Курильские о-ва): зона смешения кислых речных и морских вод // *Вулканология и сейсмология.* 1999б. № 2. С. 45–57.
- Фазлуллин С.М., Савенко В.С.* Геохимические особенности зоны смешения кислых вулканических и морских вод // *Океанология.* 1992. Т. 32. № 2. С. 246–252.
- Фазлуллин С.М., Савенко В.С., Виравс М.В.* Экспериментальное моделирование поведения тяжелых металлов в зоне смешения кислых вулканических и морских вод с помощью радиоактивных индикаторов // *Радиохимия.* 1992. Т. 34. № 1. С. 197–201.

- Ферсман А.Е.* Геохимия // Избранные труды. Т. 3. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 798 с.
- Хамский Е.В.* Кристаллизация в химической промышленности. М.: Химия, 1979. 343 с.
- Хардер Г.* Геохимия бора. М.: Недра, 1965. 136 с.
- Холодов В.Н.* Геохимия осадочного процесса // Тр. Геологического ин-та. Вып. 574. М.: ГЕОС, 2006. 608 с.
- Холодов В.Н., Пауль Р.К.* Фосфатные пеллеты фосфоритов Каратау как показатель их генезиса // Литология и полезн. ископаемые. 1995а. № 1. С. 61–75.
- Холодов В.Н., Пауль Р.К.* Черное море – геохимическая модель фосфатонакопления // Литология и полезн. ископаемые. 1995б. № 6. С. 563–581.
- Чайкина М.В., Никольская Ю.П.* Система $\text{H}_3\text{PO}_4\text{--Ca}(\text{OH})_2\text{--H}_2\text{O}$ при 25°C // Изв. СО АН СССР. Сер. химич. наук. 1973. Вып. 5. № 12(22). С. 43–50.
- Чайкина М.В., Никольская Ю.П., Таранцова М.И.* Влияние физико-химических условий образования на состав и структуру фосфатов кальция // Исследование фосфатов кальция физическими методами. Новосибирск: Наука, 1979. С. 5–14.
- Чашечкин Ю.Д., Байдулов В.Г., Кистович Ю.В. и др.* Моделирование внутренней структуры и динамики природных систем // М.: Ин-т проблем механики РАН, 1997. Препринт № 592. 96 с.
- Черкашев Г.А.* Геохимия металлоносных осадков рудных районов океана // Гидротермальные сульфидные руды и металлоносные осадки океана. СПб.: Недра, 1992. С. 138–152.
- Чудаев О.В., Чудаева В.А.* Состав и генезис гидротермальных систем областей современного островодужного вулканизма // Вестн. ДВО РАН. 2009. № 4. С. 24–29.
- Шатский Н.С.* Фосфоритоносные формации и классификация фосфоритовых залежей // Сопровождение по осадочным породам. Вып. 2. М.: Изд-во АН СССР, 1955. С. 3–100.
- Шишкина О.В.* Бор и йод // Тихий океан. Химия Тихого океана. М.: Наука, 1966. С. 324–328.
- Шишкина О.В.* Геохимия морских и океанических иловых вод. М.: Наука, 1972. 228 с.
- Шишкина О.В.* Иловые воды // Химия океана. Т. 2. Геохимия донных осадков. М.: Наука, 1979. С. 252–290.
- Шишкина О.В., Павлова Г.А., Быкова В.С.* Метаморфизм иловых вод на шельфах высокопродуктивных районов океана // Геохимия. 1977. № 4. С. 609–621.
- Шулькин В.М.* Влияние гидротерм на седиментационное удаление металлов в прибрежных водах // Океанология. 1995. Т. 35. № 3. С. 405–410.

- Шулькин В.М., Цуканова Е.В., Майборода А.Б.* Влияние современной гидротермальной деятельности на распределение металлов в водах бухты Матупи (Папуа – Новая Гвинея) // *Геохимия*. 1992а. № 3. С. 389–399.
- Шулькин В.М., Цуканова Е.В., Майборода А.Б.* Влияние современной гидротермальной деятельности на содержание металлов в донных осадках бухты Матупи (о. Новая Британия, Папуа – Новая Гвинея) // *Литология и полез. ископаемые*. 1992б. № 2. С. 3–23.
- Ames L.L.* The genesis of carbonate apatites // *Econ. Geol.* 1959. V. 54. № 5. P. 829–841.
- Atlas E.L., Calberson C., Pytcowicz R.M.* Phosphate association with Na^+ , Ca^{2+} , and Mg^{2+} in seawater // *Marine Chem.* 1976. V. 4. № 3. P. 243–254.
- Atlas E.L., Pytcowicz R.M.* Solubility behaviour of apatites in seawater // *Limnol. and Oceanogr.* 1977. V. 22. № 2. P. 290–300.
- Baker E.T., Piper D.Z.* Suspended particulate matter: Collection by pressure filtration and elemental analysis by thin-film X-ray fluorescence // *Deep Sea Res.* 1976. V. 23. № 2. P. 181–186.
- Barnes C.E., Cochran J.K.* Uranium removal in oceanic sediments and the oceanic U balance // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1990. V. 97. № 1–2. P. 94–101.
- Berner R.A.* Phosphate removal from sea water by adsorption on volcanogenic ferric oxides // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1973. V. 18. № 1. P. 77–86.
- Bilinski H., Kozar S., Plavsic M. et al.* Trace metal adsorption on inorganic solid phases under estuarine conditions // *Marine Chem.* 1991. V. 32. № 2–4. P. 225–233.
- Borole D.V., Krishnaswami S., Somayajulu B.L.K.* Investigations on dissolved uranium, silicon and on particulate trace elements in estuaries // *Estuar. Coast. Marine Sci.* 1977. V. 5. № 6. P. 743–754.
- Borole D.V., Mohanti M., Ray S.B., Somayajulu B.L.K.* Preliminary investigations on dissolved uranium and silicon and major elements in the Mahanadi Estuary // *Proc. Ind. Acad. Sci.* 1979. V. 88-A. Part 2. № 3. P. 161–170.
- Bostrom K.* Submarine volcanism as a source for iron // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1970. V. 9. № 4. P. 348–354.
- Bothner M.H., Carpenter R.* Sorption-desorption reactions of mercury with suspended matter in the Columbia River // *Radioactive Contamination of the Marine Environment*. Vienna: International Atomic Energy Agency, 1973. P. 73–87.
- Brooks R.R., Presley B.J., Kaplan I.R.* Trace elements in the interstitial waters of marine sediments // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1968. V. 32. № 4. P. 397–414.

-
- Burnett W.C.* Geochemistry and origin of phosphorite deposits of Peru and Chile // *Bull. Geol. Soc. Amer.* 1977. V. 88. № 6. P. 813–823.
- Byrne R.H., Kester D.R.* Solubility of hydrous ferric oxide and iron speciation in seawater // *Marine Chem.* 1976. V. 4. № 3. P. 255–274.
- Campbell A.C., Palmer M.R., Klinhammer G.P. et al.* Chemistry of hot springs on the Mid-Atlantic Ridge // *Nature.* 1988. V. 335. № 6190. P. 514–519.
- Carpenter R.* Factors controlling the marine geochemistry of fluorine // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1969. V. 33. № 6. P. 1153–1167.
- Charlou J.L., Bougault H., Appriou P. et al.* Water column anomalies associated with hydrothermal activity between 11°40' and 13°N on the East Pacific Rise: Discrepancies between tracers // *Deep Sea Res. Part A.* 1991. V. 38. № 5. P. 569–596.
- Chester R.* *Marine Geochemistry.* Oxford et al.: Blackwell Science, 2000. 520 p.
- Church T.M., Sarin M.M., Fleisher M.Q., Ferdelman T.G.* Salt marshes: An important coastal sink for dissolved uranium // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1996. V. 60. № 20. P. 3879–3887.
- Coffey M., Dehairs F., Collette O. et al.* The behaviour of dissolved barium in estuaries // *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 1997. V. 45. № 1. P. 113–121.
- Cook P.J.* Sedimentary phosphate deposits // *Handbook of Strata-bound and Stratiform Ore Deposits.* Amsterdam: Elsevier, 1976. P. 505–535.
- Couch E.L., Grim R.E.* Boron fixation by illites // *Clays and Clay Minerals.* 1968. V. 16. № 3. P. 249–256.
- Cowen J.P., Massoth G.J., Baker E.T.* Bacterial scavenging of Mn and Fe in a mid- to far-field hydrothermal plume // *Nature.* 1986. V. 322. № 6075. P. 169–171.
- D'Anglejan B.F.* Phosphate diagenesis of carbonate sediments as a model of in situ formation of marine phosphorites: Observations in a core from the Eastern Pacific // *Canad. J. Earth Sci.* 1968. V. 5. № 1. P. 81–87.
- Davison W., Seed G.* The kinetic of the oxidation of ferrous iron in synthetic and natural waters // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1983. V. 47. № 1. P. 67–79.
- Diem D., Stumm W.* Is dissolved Mn^{2+} being oxidized by O_2 in absence of Mn-bacteria or surface catalysts? // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1984. V. 48. № 7. P. 1571–1573.
- Doerner H.A., Hoskins W.M.* Co-precipitation of radium and barium sulfates // *J. Amer. Chem. Soc.* 1925. V. 47. № 3. P. 662–675.
- Duarte A.C., Pereira M.E., Oliveira J.P., Hall A.* Mercury desorption from contaminated sediments // *Water Air Soil Pollut.* 1991. V. 56. № 1. P. 77–82.

-
- Edmond J.M., Boyle E.D., Drummond D. et al.* Desorption of barium in the plume of Zaire (Congo) river // *Netherl. J. Sea Res.* 1978. V. 12. № 3–4. P. 324–328.
- Edmond J.M., Measures C., McDuff R.E. et al.* Ridge crest hydrothermal activity and the balances of major and minor elements in the ocean: The Galapagos data // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1979. V. 46. № 1. P. 1–18.
- Elbaz-Poulichet F., Morley N.H., Cruzado A. et al.* Trace metal and nutrient distribution in an extremely low pH (2.5) river–estuarine system, the Ria of Huelva (South–West Spain) // *Sci. Total Environ.* 1999. V. 227. № 1. P. 73–83.
- Evans D.W., Cutshall N.H.* Effects of ocean water on the soluble–suspended distribution of Columbia River radionuclides // *Radioactive Contamination of the Marine Environment.* Vienna: International Atomic Energy Agency, 1973. P. 125–140.
- 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.
- Feely R.A., Lewison M.A., Massoth G.J. et al.* Composition and dissolution of black smoker particulates from active vents on the Juan de Fuca Ridge // *J. Geophys. Res.* 1987. V. 92. № B11. P. 11347–11363.
- Feely R.A., Massoth G.J., Baker E.T. et al.* The effect of hydrothermal processes on midwater phosphorus distribution in the North East Pacific // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1990. V. 96. № 3–4. P. 305–318.
- 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.
- Förstner U.* Effects of salinity on the metal sorption onto organic particulate matter // *The Role of Organic Matter in the Wadden Sea.* *Netherl. Inst. Sea Res. Publ. Ser.* 1984. V. 10. P. 195–209.
- Foster P., Hunt D.T.E., Morris A.W.* Metals in an acid mine stream and estuary // *Sci. Total Environ.* 1978. V. 9. № 1. P. 75–86.
- Froelich P.N., Arthur M.A., Burnett W.C. et al.* Early diagenesis of organic matter in Peru continental margin sediments: Phosphorite precipitation // *Marine Geol.* 1988. V. 80. № 3–4. P. 309–343.
- Gaillardet J., Viers J., Dupre B.* Trace elements in river waters // *Treatise on Geochemistry (Second Edition).* V. 7. Amsterdam et al.: Elsevier, 2014. P. 195–235.
- Garnier J.M., Martin J.M., Mouchel J.M., Sioud K.* Partitioning of trace metals between the dissolved and particulate phases and particulate surface reactivity in the Lena River

- estuary and the Laptev Sea (Russia) // *Marine Chem.* 1996. V. 53. № 3–4. P. 269–284.
- 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.
- German C.R., Seyfried W.E.* Hydrothermal processes // *Treatise on Geochemistry* (Second Edition). V. 8. Amsterdam et al.: Elsevier, 2014. P. 191–233.
- German C.R., Von Damm K.L.* Hydrothermal processes // *Treatise on Geochemistry*. V. 6. Amsterdam: Elsevier, 2003. P. 181–222.
- Goldberg S., Forster H.S.* Boron sorption on calcareous soils and reference calcites // *Soil Sci.* 1991. V. 152. № 4. P. 304–310.
- Golubev S.V., Pokrovsky O.S., Savenko V.S.* Unseeded precipitation of calcium and magnesium phosphate from modified seawater solutions // *J. Crystal Growth.* 1999. V. 205. № 3. P. 354–360.
- Greenwald I.* The effect of phosphate on solubility of calcium and magnesium phosphate // *J. Biol. Chem.* 1945. V. 161. № 2. P. 697–704.
- Gulbrandsen R.A., Roberson C.E., Neil S.T.* Time and the crystallization of apatite in seawater // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1984. V. 48. № 1. P. 213–218.
- Hamilton-Taylor J., Postill A.S., Tipping E., Harper M.P.* Laboratory measurements and modeling of metal–humic interaction under estuarine conditions // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 2002. V. 66. № 3. P. 403–415.
- Hastings D., Emerson S.* Oxidation of manganese by spores of a marine bacillus: Kinetic and thermodynamic considerations // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1986. V. 50. № 8. P. 1819–1824.
- Hatje V., Payne T.E., Hill D.M. et al.* Kinetics of trace element uptake and release by particles in estuarine waters: Effects of pH, salinity, and particle loading // *Environ. Int.* 2003. V. 29. № 5. P. 619–629.
- Irvin R., Anderson W.S.* On the action of metallic and other salts on carbonate of lime // *Proc. Res. Soc. Edinburgh.* 1891. V. 17. P. 42–52.
- Ishikawa M., Ichikuni M.* Coprecipitation of phosphate with calcite // *Geochem. J.* 1981. V. 15. № 5. P. 283–288.
- Jahnke R.A.* The synthesis and solubility of carbonate fluorapatite // *Amer. J. Sci.* 1984. V. 284. № 1. P. 58–78.
- Jahnke R.A., Emerson S.R., Roe K.K., Burnett W.C.* The present day formation of apatite in Mexican continental margin sediments // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1983. V. 47. № 2. P. 259–266.

-
- Jarvis I., Burnett W.C., Nathan Y. et al.* Phosphorite geochemistry: State-of-the-art and environmental concerns // *Eclogae Geol. Helv.* 1994. V. 87. № 3. P. 643–700.
- Johnson C.A.* The regulation of trace element concentrations in river and estuarine waters contaminated with acid mine drainage: The adsorption of Cu and Zn on amorphous Fe oxyhydroxides // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1986. V. 50. № 11. P. 2433–2438.
- Jones M.T., Pearce C.R., Oelkers E.H.* An experimental study of the interaction of basaltic riverine particulate material and seawater // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 2012. V. 77. № 1. P. 108–120.
- Keeney-Kennicutt W., Presley B.J.* The geochemistry of trace metals in the Brazos River estuary // *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 1986. V. 22. № 4. P. 459–477.
- Kelley D.S., Lilley M.D., Lupton J.E., Olson E.J.* Enriched H₂, CH₄, and ³He concentrations in hydrothermal plumes associated with the 1996 Gorda Ridge eruptive event // *Deep Sea Res. Part II.* 1998. V. 45. № 12. P. 2665–2682.
- Kelly W.P., Liebig G.F.* Base exchange in relation to composition of clay with special reference to effect of sea water // *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.* 1934. V. 18. P. 358–367.
- Kim D., Schuffert J.D., Kastner M.* Francolite authigenesis in California continental slope sediments and its implications for marine P cycles // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1999. V. 64. № 19–20. P. 3477–3485.
- Kim K.H., Burnett W.C.* Uranium-series growth history of a quaternary phosphatic crust from the peruvian continental margin // *Chem. Geol.: Isot. Geosci. Sect.* 1986. V. 58. № 3. P. 227–244.
- Koyaguchi T., Hallworth M.A., Huppert H.E., Sparks R.S.* Sedimentation of particles from a convecting fluid // *Nature.* 1990. V. 343. № 6257. P. 447–450.
- Leermakers M., Meuleman C., Baeyens W.* Mercury speciation in the Scheldt Estuary // *Water Air Soil Pollut.* 1995. V. 80. № 1–4. P. 641–652.
- Li Y.H., Burkhardt L., Teraoka H.* Desorption and coagulation of trace elements during estuarine mixing // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1984. V. 48. № 10. P. 1879–1884.
- Liang L., Morgan J.* Chemical aspects of iron oxide coagulation in water: Laboratory studies and implications for natural systems // *Swiss. J. Hydrol.* 1990. V. 52. № 1. P. 32–55.
- Liss P.S.* Conservative and non-conservative behaviour of dissolved constituents during estuarine mixing // *Estuarine Chemistry. L.: Acad. Press,* 1976. P. 93–130.
- Löfvendahl R.* Dissolved uranium in the Baltic Sea // *Marine Chem.* 1987. V. 21. № 3. P. 213–227.

- Lorens R.B.* Sr, Cd, Mn and Co distribution coefficients in calcite as a function of calcite precipitation rate // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1981. V. 45. № 4. P. 553–561.
- Lucas J., Prévôt L.* Synthèse de l'apatite par voie bactérienne à partir de matière organique phosphatée et de divers carbonates de calcium dans des eaux douce et marine naturelles // *Chem. Geol.* 1984. V. 42. № 1–4. P. 101–118.
- Lunel T., Rudnicki M., Elderfield H., Hydes D.* Aluminium as a depth-sensitive tracer of entrainment in submarine hydrothermal plumes // *Nature.* 1990. V. 344. № 6262. P. 137–139.
- Lyle M.* Estimation of hydrothermal manganese input to the oceans // *Geology.* 1976. V. 4. № 12. P. 733–736.
- Mackin J.E., Swider K.T.* Modeling the dissolution behavior of standard clays in seawater // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1987. V. 51. № 11. P. 2947–2964.
- Magruga M.J., Carreiro M.C.V., Bettencourt A.D.* Experimental study of ^{134}Cs behaviour in freshwater sediments // *Proc. IV Int. Symp. Radioecol. "Impact Accidents Orig. Nucl. Environ."* V. 1. Cadarache, France, 1988. P. C51–C59.
- Martens C.S., Harris R.C.* Inhibition of apatite precipitation in the marine environment by magnesium ions // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1970. V. 34. № 5. P. 621–625.
- Martin J.M., Meybeck M.* Elemental mass-balance of material carried by major world rivers // *Marine Chem.* 1979. V. 7. № 2. P. 173–206.
- Martin J.M., Meybeck M., Pusset M.* Uranium behaviour in the Zaire Estuary // *Netherl. J. Sea Res.* 1978a. V. 12. № 3–4. P. 338–344.
- Martin J.M., Nijampurkar V., Salvadori F.* Uranium and thorium isotope behaviour in estuarine systems // *Biogeochemistry of Estuarine Sediments.* Paris: UNESCO, 1978b. P. 111–127.
- Mattigod S.V., Frampton J.A., Lim C.H.* Effect of ion-pair formation on boron adsorption by kaolinite // *Clays and Clay Minerals.* 1985. V. 33. № 5. P. 433–437.
- Mehrbach G., Calbertson C., Hawley J., Pytkowicz R.M.* Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure // *Limnol. and Oceanogr.* 1973. V. 18. № 6. P. 897–907.
- 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.
- Metz S., Trefry J.H., Nelsen T.A.* History and geochemistry of a metalliferous sediment core from the Mid-Atlantic Ridge at 26°N // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1988. V. 52. № 10. P. 2369–2378.

- Meybeck M.* C, N, P and S in rivers: From sources to global inputs // Interaction of C, N, P and S Biogeochemical Cycles and Global Change. Berlin: Springer-Verlag, 1993. P. 163–193.
- Meybeck M.* Global occurrence of major elements in rivers // Treatise on Geochemistry. V. 5. Amsterdam: Elsevier–Pergamon, 2004. P. 207–223.
- Michard G., Albarede F., Michard A. et al.* Chemistry of solutions from the 13°N East Pacific hydrothermal site // Earth and Planet. Sci. Lett. 1984. V. 67. № 3. P. 297–307.
- Millero F.J.* Physico-chemical controls on seawater // Treatise on Geochemistry (Second Edition). V. 8. Amsterdam et al.: Elsevier, 2014. P. 1–18.
- 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.
- Milliman J.D.* Flux and fate of fluvial sediment and water in coastal seas // Ocean Margin Processes in Global Change. Chichester: J. Willey, 1991. P. 69–89.
- Morgan J.J.* Chemical equilibria and kinetic properties of manganese in natural waters // Principles and Applications of Water Chemistry. N.Y.: John Wiley, 1967. P. 561–624.
- Murphy T.P., Hall K.J., Jesaki I.* Coprecipitation of phosphate with calcite in a naturally eutrophic lake // Limnol. and Oceanogr. 1983. V. 28. № 1. P. 58–69.
- Murray J., Renard A.F.* Deep-Sea Deposits: Rep. on the Scientific Results of Explor. Voyage of “Challenger” 1873–1876. L.: Eyre and Spottiswoode, 1891. 525 p.
- Nathan Y., Lucas J.* Expériences sur la précipitation directe de l’apatite dans l’eau de mer: Implication dans la genèse des phosphorites // Chem. Geol. 1976. V. 18. № 3. P. 181–186.
- Nemliher J., Kallaste T., Puura I.* Hydroxyapatite varieties in recent fish scales // Proc. Estonian Acad. Sci. Geol. 1997. V. 46. № 4. P. 187–196.
- Nielsen S.G., Rehkamper M., Teagle D.A.H. et al.* Hydrothermal fluid fluxes calculated from the isotopic mass balance of thallium in the ocean crust // Earth and Planet. Sci. Lett. 2006. V. 251. № 1–2. P. 120–133.
- Nissenbaum A., Presley B.J., Kaplan I.R.* Early diagenesis in a reducing fiord, Saanich Inlet, British Columbia. 1. Chemical and isotopic changes in major components of interstitial waters // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1972. V. 36. № 9. P. 1007–1027.
- Nozaki Y.* Trace elements in sea water: Their mean concentrations and North Pacific profiles // Geochemistry (Japan). 1992. V. 26. № 1. P. 25–39.
- Nyffeler U.P., Li Y.-H., Santschi P.H.* A kinetic approach to describe trace-element distribution between particles and solution in natural aquatic systems // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1984. V. 48. № 7. P. 1513–1522.

-
- O'Brain G.W., Harris J.R., Milnes H.R., Veeh H.H.* Bacterial origin of east Australian continental margin phosphorites // *Nature*. 1981. V. 294. № 5840. P. 442–444.
- O'Connor T.P., Kester D.R.* Adsorption of copper and cobalt from fresh and marine systems // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1975. V. 39. № 11. P. 1531–1543.
- Okumura M., Kitano Y., Idogaki M.* Removal of anions by carbonate sedimentation from seawater // *Geochemical J.* 1983a. V. 17. № 2. P. 105–110.
- Okumura M., Kitano Y., Idogaki M.* Incorporation of fluoride ions into calcite – Effect of organic materials and magnesium ions in a parent solution // *Geochemical J.* 1983b. V. 17. № 5. P. 257–263.
- Otsuki A., Wetzel R.G.* Coprecipitation of phosphate with carbonates in a marl lake // *Limnol. and Oceanogr.* 1972. V. 17. № 5. P. 763–766.
- Paalman M.A.A., Van Der Weijden C.H., Loch J.P.G.* Sorption of cadmium on suspended matter under estuarine conditions; competition and complexation with major sea-water ions // *Water Air Soil Pollut.* 1994. V. 73. № 1. P. 49–60.
- Porrenga D.H.* Influence of grinding and heating of layer silicates on boron sorption // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1967. V. 31. № 3. P. 309–312.
- Radford-Knoery J., Charlou J.L., Donval J.P. et al.* Distribution of dissolved sulfide, methane, and manganese near the seafloor at the Lucky Strike (37°17'N) and Menez Gwen (37°50'N) hydrothermal vent sites on the mid-Atlantic Ridge // *Deep Sea Res. Part I*. 1998. V. 45. № 2–3. P. 367–386.
- Ray S.B., Mohanti M., Somayajulu B.L.K.* Uranium isotopes in the Mahanadi river–estuarine system, India // *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 1995. V. 40. № 6. P. 635–645.
- Reimers C.E., Ruttenger K.C., Canfield D.E. et al.* Porewater pH and authigenic phases formed in the uppermost sediments of the Santa Barbara Basin // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1996. V. 60. № 21. P. 4037–4057.
- Roberson C.E.* Solubility implications of apatite in seawater // *US Geol. Surv. Prof. Paper*. 1966. V. 550-D. P. 178–185.
- Rona P.A.* Hydrothermal mineralization at seafloor spreading centers // *Earth Sci. Rev.* 1984. V. 20. № 1. P. 1–104.
- Rude P.D., Aller R.C.* The influence of Mg^{2+} on the adsorption of fluoride by hydrous oxides in seawater // *Amer. J. Sci.* 1993. V. 293. № 1. P. 1–24.
- 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.

- Ruttenberg K.C., Berner R.A.* Authigenic apatite formation and burial in sediments from non-upwelling, continental margin environments // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1993. V. 57. № 5. P. 991–1007.
- Santschi P.H., Bower P., Nyffeler U.P. et al.* Estimates of the resistance to chemical transport posed by the deep-sea boundary layer // *Limnol. and Oceanogr.* 1983. V. 28. № 5. P. 899–912.
- Sarin M.M., Church T.M.* Behaviour of uranium during mixing in the Delaware and Chesapeake estuaries // *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 1994. V. 39. № 5. P. 619–631.
- Savenko A.V.* The influence of magnesium upon the sedimentation of calcium phosphates in heterogeneous system CaCO_3 –seawater // Abstracts of the 11th Annual V.M. Goldschmidt Conf. May 20–24, 2001. Hot Springs, Virginia, USA. <http://www.lpi.usra.edu/meetings/gold2001/pdf/3181.pdf>.
- 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.
- Sayles F.L., Mangelsdorf P.C.* The equilibration of clay minerals with seawater: Exchange reactions // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1977. V. 41. № 7. P. 951–960.
- Sayles F.L., Mangelsdorf P.C.* Cation-exchange characteristics of Amazon River suspended sediment and its reaction with seawater // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1979. V. 43. № 5. P. 767–779.
- Schindler P.W., Stumm W.* The surface chemistry of oxides, hydroxides, and oxide minerals // *Aquatic Surface Chemistry.* N.Y.: Wiley-Interscience, 1987. P. 83–110.
- Shirokova L.S., Chupakova A.A., Chupakov A.V., Pokrovsky O.S.* Transformation of dissolved organic matter and related trace elements in the mouth zone of the largest European Arctic river: Experimental modeling // *Inland Waters.* 2017. V. 7. № 3. P. 272–282.
- Sholkovitz E.R.* Interstitial water chemistry of the Santa Barbara Basin // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1973. V. 37. № 9. P. 2043–2073.
- Sholkovitz E.R.* Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing of river water and seawater // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1976. V. 40. № 7. P. 831–845.
- Sholkovitz E.R., Copland D.* The coagulation, solubility and adsorption properties of Fe, Mn, Cu, Ni, Cd, Co and humic acids in a river water // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1981. V. 45. № 2. P. 181–189.
- Smith R.M., Martell A.E.* Critical stability constants. V. 4: Inorganic complexes. N.Y.: Plenum Press, 1976. 257 p.

-
- Spivack A.J., Palmer M.R., Edmond J.M.* The sedimentary cycle of the boron isotopes // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1987. V. 51. № 7. P. 1939–1949.
- Thompson G.* Hydrothermal fluxes in the ocean // *Chemical Oceanography.* V. 8. L.: Acad. Press, 1983. P. 271–337.
- Toole J., Baxter M.S., Thomson J.* The behaviour of uranium isotopes with salinity change in three U.K. estuaries // *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 1987. V. 25. № 3. P. 283–297.
- Trefry J.H., Butterfield D.B., Metz S.* Trace metals in hydrothermal solutions from Cleft sediment on the southern Juan de Fuca Ridge // *J. Geophys. Res.* 1994. V. 99. № B3. P. 4925–4935.
- 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.
- Turner A.* Trace metal partitioning in estuaries: Importance of salinity and particle concentration // *Marine Chem.* 1996. V. 54. № 1. P. 27–39.
- Turner D.R., Whitfield M., Dickson A.G.* The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25°C and 1 atm pressure // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1981. V. 45. № 6. P. 855–881.
- Van Cappellen P., Berner R.A.* Fluorapatite crystal growth from modified seawater solution // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1991. V. 55. № 5. P. 1219–1234.
- Van Der Weijden C.H., Arnoldus M.J., Meurs C.J.* Desorption of metals from suspended material in the Rhine Estuary // *Netherl. J. Sea Res.* 1977. V. 11. № 2. P. 130–145.
- Vengosh A., Kolodny Y., Starinsky A. et al.* Coprecipitation and isotopic fractionation of boron in modern biogenic carbonates // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1991. V. 55. № 10. P. 2901–2910.
- Von Damm K.L., Bischoff J.L.* Chemistry of hydrothermal solutions from the southern Juan de Fuca Ridge // *J. Geophys. Res.* 1987. V. 92. № 11. P. 11334–11346.
- Von Damm K.L., Edmond J.M., Grant B. et al.* Chemistry of submarine hydrothermal solutions at 21°N, East Pacific Rise // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1985a. V. 49. № 11. P. 2197–2220.
- Von Damm K.L., Edmond J.M., Measures C.I., Grant B.* Chemistry of submarine hydrothermal solutions at Guaymas Basin, Gulf of California // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1985b. V. 49. № 11. P. 2221–2237.
- Walling D.E., Webb B.W.* Material transport by the world's rivers: Evolving perspectives // *IAHS Publ.* 1987. № 164. P. 313–329.

-
- Wheat C.G., Feely R.A., Mottl M.J.* Phosphate removal by oceanic hydrothermal processes: An update of the phosphate budget in the oceans // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1996. V. 60. № 19. P. 3593–3608.
- Wolery T.J., Sleep N.H.* Hydrothermal circulation and geochemical flux at mid-ocean ridges // *J. Geol.* 1976. V. 84. № 3. P. 249–275.
- Wollast R., Chou L.* Rate control of weathering of silicate minerals at room temperature and pressure // *Physical and Chemical Weathering in Geochemical Cycles*. Dordrecht: Kluwer Acad. Press, 1988. P. 11–32.
- Zafiriou C., True M.B.* Interconversion of iron (III) hydroxy complex in seawater // *Marine Chem.* 1980. V. 8. № 4. P. 281–288.
- Zhao Y., Yan M.* Mercury anomaly in sediment of the Okinawa trough – an indicator of hydrothermal effect on modern sea floor // *Geochimica (China)*. 1994. V. 23. № 2. P. 132–139.