

## ХИМИЧЕСКАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ПОГЛОЩЕННОГО КОМПЛЕКСА МАТЕРИКОВОГО СТОКА ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ НА ГЕОХИМИЧЕСКОМ БАРЬЕРЕ РЕКА–МОРЕ (ПО ДАННЫМ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ)

© 2020 г. А. В. Савенко<sup>а, \*</sup>, В. С. Савенко<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет  
Ленинские горы, Москва, 119991 Россия

<sup>б</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Географический факультет  
Ленинские горы, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: Alla\_Savenko@rambler.ru

Поступила в редакцию 25.11.2018 г.

После доработки 13.12.2018 г.

Принята к публикации 20.02.2019 г.

Предложена методика прямого определения изменения состава поглощенного комплекса пресноводного терригенного материала при его поступлении в морскую среду. Показано, что расчет изменения состава поглощенного комплекса по разности содержания главных катионов до и после контакта с морской водой близко соответствует данным, полученным по представленной методике, которая исключает побочные эффекты, вызванные смещением сорбционно-десорбционных равновесий на стадии удаления водорастворимых солей при использовании традиционной методики определения состава поглощенного комплекса.

**Ключевые слова:** поглощенный комплекс, главные катионы, сорбционно-десорбционные процессы, терригенный материал, морская вода

**DOI:** 10.31857/S0016752520010124

Ранее (Савенко, Савенко, 2016) авторы обобщили имеющиеся сведения по составу поглощенного комплекса материкового стока твердых веществ и донных отложений океанов и морей и оценили вклад ионного обмена в изменение стока в океан растворенных компонентов основного солевого состава, который для  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$  составил соответственно 7.5, –12.3, –22.4 и –2.6%. Эти оценки базировались, главным образом, на результатах натуральных наблюдений, относящихся к материкам и океану в целом, тогда как для зоны смешения речных и морских вод, где, собственно, и происходит ионный обмен, приводящий к химической трансформации поглощенного комплекса, имелись лишь отрывочные сведения. Экспериментальные работы по моделированию ионного обмена при переходе терригенного материала из пресноводной среды в морскую также немногочисленны (Kelly, Liebig, 1934; Бунеев, 1956; Sayles, Mangelsdorf, 1977) и основаны на сравнении состава поглощенного комплекса до и после взаимодействия с морской водой. В традиционной методике определения состава поглощенного комплекса предусмотрено предварительное удаление водорастворимых солей, сопровождающе-

ся смещением сорбционно-десорбционных равновесий и изменением соотношения поглощенных ионов. Количественно оценить этот эффект трудно и им, как правило, пренебрегают. Цель настоящего исследования состояла, во-первых, в разработке методики прямого определения изменения состава поглощенного комплекса, происходящего при взаимодействии пресноводного терригенного материала с морской водой, и, во-вторых, в применении этой методики для выяснения репрезентативности сделанных в (Савенко, Савенко, 2016) оценок.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В экспериментах использовали 5 образцов пресноводных донных отложений, предварительно отмытых дистиллированной водой от поровых растворов: ил темно-серый (ручей, Нижегородская область), 2 образца заиленного песка (р. Ремна и р. Сейма, там же) и 2 образца ила бурого опесчаненного (оз. Песьво, Тверская область).

Опыты проводили следующим образом. В пластиковые емкости помещали по 15 г воздушно су-

хого осадка и добавляли по 150 мл воды из Можайского водохранилища, отфильтрованной через запаренный плотный бумажный фильтр. Отфильтрованная вода содержала (мг-экв/л):  $\text{Na}^+$  – 0.43,  $\text{K}^+$  – 0.05,  $\text{Mg}^{2+}$  – 0.61,  $\text{Ca}^{2+}$  – 1.50,  $\text{Cl}^-$  – 0.12,  $\text{SO}_4^{2-}$  – 0.28,  $\text{HCO}_3^-$  – 2.05. В присутствии кислорода суспензии 8 ч непрерывно перемешивали до прекращения изменения величины рН и 16 часов выдерживали без перемешивания для осаждения тонкодисперсной взвеси (испарение не превышало 1%). После этой процедуры поглощенный комплекс твердой фазы был уравновешен с пресной водой. Далее из каждой пластиковой емкости отбирали по 50 мл отстоявшихся растворов и отфильтровывали их через мембранный фильтр 0.22 мкм. К 40 мл фильтрата добавляли по 20 мл морской воды с соленостью 105‰, в которой содержание солей было изменено таким образом, чтобы при смешении с водой из Можайского водохранилища в пропорции 1 : 2 состав смеси соответствовал нормальной морской воде с соленостью 35‰ (Попов и др., 1979). Затем полученные растворы еще раз фильтровали через мембранный фильтр 0.22 мкм. К оставшимся 100 мл воды из Можайского водохранилища с 15 г осадков добавляли по 50 мл морской воды с соленостью 105‰ и при непрерывном перемешивании (также около 8 ч) довели суспензии до равновесного состояния, после чего растворы отфильтровывали через мембранный фильтр 0.22 мкм. Таким образом, для каждого образца было получено 2 раствора с одинаковой соленостью 35‰, первый из которых соответствовал простому смешению пресной и морской воды, тогда как состав второго был изменен в результате взаимодействия с твердой фазой. Очевидно, что разность концентраций ионов во втором и первом растворах отражает результирующий эффект ионного обмена, вызванного переходом твердой фазы из пресноводной среды в морскую. При этом измеренная разность концентраций иона  $i$  в опытах с твердой фазой и без нее, выраженная в мг-экв/л, соответствовала изменению содержания этого иона в поглощенном комплексе (мг-экв/100 г).

Концентрации главных катионов и величину рН в фильтрате определяли соответственно методом капиллярного электрофореза (Комарова, Каменцев, 2006) с относительной погрешностью  $\pm 3\%$  и потенциометрическим методом с точностью  $\pm 0.005$  рН.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментов представлены в табл. 1. При взаимодействии пресноводных донных отложений с морской водой ионообменный баланс катионов основного солевого

состава соблюдается с высокой точностью. Усредненная сумма выведенных из раствора  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$  (–14.67 мг-экв/100 г) практически равна количеству поступившего в раствор  $\text{Ca}^{2+}$  (14.54 мг-экв/100 г): невязка составляет всего 0.9%.

По данным натуральных наблюдений, систематизированных и обобщенных в (Савенко, Савенко, 2016), на геохимическом барьере река–море состав поглощенного комплекса терригенного материала претерпевает резкие изменения. В поглощенном комплексе взвешенных наносов рек преобладает  $\text{Ca}^{2+}$  (74.8%-экв) при подчиненном вкладе  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$  (соответственно 3.6, 4.0 и 17.6%-экв), тогда как в морской среде основным компонентом поглощенного комплекса становится  $\text{Na}^+$  (43.8%-экв), доли  $\text{K}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$  существенно возрастают (до 15.2 и 26.5%-экв), а количество поглощенного  $\text{Ca}^{2+}$  снижается до 14.5%-экв. Таким образом, в результате ионного обмена на геохимическом барьере река–море в поглощенном комплексе материкового стока твердых веществ происходит замещение около 80% обменного  $\text{Ca}^{2+}$  в основном на  $\text{Na}^+$  и в меньшей степени  $\text{K}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$  морской воды.

Полученные результаты качественно подтверждают вывод о  $\text{Ca}^{2+}$ – $\text{Na}^+$  обмене как об основной черте трансформации поглощенного комплекса терригенного материала на геохимическом барьере река–море, однако в представленном виде (табл. 1) они не могут быть использованы для количественного сопоставления с данными натуральных наблюдений и экспериментов, поскольку изменение абсолютных концентраций обменных ионов зависит от сильно изменчивой абсолютной величины обменной емкости минеральных фаз. Чтобы элиминировать влияние общей обменной емкости, было выполнено нормирование изменения концентраций поглощенных ионов ( $\Delta[i]$ ) на изменение содержания поглощенного кальция ( $\Delta[\text{Ca}^{2+}]$ ). Отношение  $\Delta[i]/\Delta[\text{Ca}^{2+}]$  отражает химическую сторону процесса, не зависящую от степени дисперсности и других свойств твердых фаз, влияющих на величину общей обменной емкости. В табл. 2 приведено сопоставление значений  $\Delta[i]/\Delta[\text{Ca}^{2+}]$ , которое показывает близкое соответствие наших и предшествующих экспериментальных данных результатам натуральных наблюдений. На 1.0 мг-экв  $\text{Ca}^{2+}$ , перешедшего в растворенное состояние из обменного комплекса терригенного материала речного стока на геохимическом барьере река–море, в среднем приходится поглощение 0.72, 0.13 и 0.15 мг-экв  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$  из морской воды. Это соотношение, вероятно, можно считать фундаментальной характеристикой заключительного этапа химической

**Таблица 1.** Изменение состава поглощенного комплекса пресноводных донных отложений при их взаимодействии с морской водой\*

Тип эксперимента	Концентрация в растворе, мг-экв/л			
	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
Ил темно-серый				
Смешение без твердой фазы	480.5	10.55	110.6	20.56
Смешение в присутствии твердой фазы	466.8	8.60	107.4	38.85
Разность концентраций $\Delta[i]$	-13.7	-1.95	-3.2	18.29
Ил бурый опесчаненый, образец 1				
Смешение без твердой фазы	479.6	10.48	109.0	21.15
Смешение в присутствии твердой фазы	467.0	8.76	106.4	36.83
Разность концентраций $\Delta[i]$	-12.6	-1.72	-2.6	15.68
То же, образец 2				
Смешение без твердой фазы	479.1	10.29	110.1	20.76
Смешение в присутствии твердой фазы	467.3	8.68	107.5	37.44
Разность концентраций $\Delta[i]$	-11.8	-1.61	-2.6	16.68
Заиленный песок, образец 1				
Смешение без твердой фазы	479.6	10.39	109.5	20.82
Смешение в присутствии твердой фазы	472.1	9.42	107.5	31.27
Разность концентраций $\Delta[i]$	-7.5	-0.97	-2.0	10.45
То же, образец 2				
Смешение без твердой фазы	479.9	10.19	111.6	20.38
Смешение в присутствии твердой фазы	472.1	9.20	109.3	32.01
Разность концентраций $\Delta[i]$	-7.8	-0.99	-2.3	11.63
Среднее для разности концентраций по всем образцам	-10.68	-1.45	-2.54	14.54

\* – В условиях проведения экспериментов разность концентраций иона  $i$  в растворе (мг-экв/л) соответствует изменению содержания данного иона в поглощенном комплексе (мг-экв/100 г).

**Таблица 2.** Нормированное на Ca<sup>2+</sup> изменение состава поглощенного комплекса терригенного материала при переходе из пресноводной среды в морскую

Материал	$\Delta[i]/\Delta[Ca^{2+}]$				Ссылка
	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	
Терригенный материал речного стока, натурные наблюдения	-0.67	-0.19	-0.15	1.00	(Савенко, Савенко, 2016)
Почва и глинистые минералы, данные экспериментов	-0.77	-0.09	-0.14	1.00	То же
Пресноводные донные отложения, данные экспериментов	-0.73	-0.10	-0.17	1.00	Данная работа
Среднее	-0.72	-0.13	-0.15	1.00	То же

трансформации материкового стока твердых веществ, происходящего в устьевых областях рек.

## ВЫВОДЫ

Трансформация состава поглощенного комплекса пресноводного терригенного материала

при его взаимодействии с морской водой на геохимическом барьере река–море приводит к переходу в растворенное состояние значительной части обменного Ca<sup>2+</sup>, который замещается, главным образом, Na<sup>+</sup> и в меньшей степени K<sup>+</sup> и Mg<sup>2+</sup> морской воды. Поступление в морскую воду 1.0 мг-экв Ca<sup>2+</sup> из обменного комплекса матери-

кового стока твердых веществ сопровождается удалением из морской воды соответственно 0.72, 0.13 и 0.15 мг-экв  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , что, по-видимому, может считаться фундаментальной характеристикой заключительного этапа химической трансформации материкового стока твердых веществ в устьевых областях рек.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 16–05–00369).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бунеев А.Н. (1956) Основы гидрогеохимии минеральных вод осадочных отложений. М.: Медгиз, 228 с.
- Комарова Н.В., Каменцев Я.С. (2006) Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза “КАПЕЛЬ”. СПб.: Изд-во “Веда”, 212 с.
- Попов Н.И., Федоров К.Н., Орлов В.М. (1979) Морская вода. М.: Наука, 327 с.
- Савенко А.В., Савенко В.С. (2016) Поглощенный комплекс твердых веществ речного стока и его роль в геохимическом балансе океана. *Литология и полезные ископаемые* (1), 16–41.
- Kelly W.P., Liebig G.F. (1934) Base exchange in relation to composition of clay with special reference to effect of sea water. *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.* **18**, 358–367.
- Sayles F.L., Mangelsdorf P.C. (1977) The equilibration of clay minerals with seawater: Exchange reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **41**(7), 951–960.