

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

© 2020 г. А. В. Савенко^{а, *}, В. С. Савенко^б

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет
Ленинские горы, Москва, 119991 Россия

^бМосковский 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 Ca^{2+} , Na^+ , K^+ и Mg^{2+} составил соответственно 7.5, –12.3, –22.4 и –2.6%. Эти оценки базировались, главным образом, на результатах натурных 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): Na^+ – 0.43, K^+ – 0.05, Mg^{2+} – 0.61, Ca^{2+} – 1.50, Cl^- – 0.12, SO_4^{2-} – 0.28, 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 ± 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 Na^+ , K^+ и Mg^{2+} (–14.67 мг-экв/100 г) практически равна количеству поступившего в раствор 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 Ca^{2+} (74.8%-экв) при подчиненном вкладе Na^+ , K^+ и Mg^{2+} (соответственно 3.6, 4.0 и 17.6%-экв), тогда как в морской среде основным компонентом поглощенного комплекса становится Na^+ (43.8%-экв), доли K^+ и Mg^{2+} существенно возрастают (до 15.2 и 26.5%-экв), а количество поглощенного 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 Ca^{2+} в основном на Na^+ и в меньшей степени K^+ и Mg^{2+} морской воды.

Полученные результаты качественно подтверждают вывод о Ca^{2+} – 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 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 Na^+ , K^+ и 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 ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
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 Ca²⁺ изменение состава поглощенного комплекса терригенного материала при переходе из пресноводной среды в морскую

Материал	$\Delta[i]/\Delta[Ca^{2+}]$				Ссылка
	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	
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 Ca²⁺, который замещается, главным образом, Na⁺ и в меньшей степени K⁺ и Mg²⁺ морской воды. Поступление в морскую воду 1.0 мг-экв Ca²⁺ из обменного комплекса матери-

кового стока твердых веществ сопровождается удалением из морской воды соответственно 0.72, 0.13 и 0.15 мг-экв Na^+ , K^+ и 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.