

**СОРБЦИОННО-ДЕСОРБЦИОННАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ СТОКА
РАСТВОРЕННЫХ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ НА ГЕОХИМИЧЕСКОМ БАРЬЕРЕ
РЕКА–МОРЕ (ПО ДАННЫМ ЛАБОРАТОРНОГО
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ)¹**

© 2021 г. А. В. Савенко^{a, *}, В. С. Савенко^a, О. С. Покровский^{b, c}

^aМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

^bНациональный исследовательский Томский государственный университет, Томск, 634050 Россия

^cИнститут экологических проблем Севера УрО РАН, Архангельск, 163000 Россия

*e-mail: Alla_Savenko@rambler.ru

Поступила в редакцию 19.01.2020 г.

После доработки 09.06.2020 г.

Принята к публикации 25.09.2020 г.

Использована оригинальная методика экспериментального моделирования сорбционно-десорбционной трансформации микроэлементного состава поглощенного комплекса твердых веществ речного стока при взаимодействии с морской водой. По результатам экспериментов сделан вывод, что при смене пресноводных условий на морские происходит десорбция одних микроэлементов и сорбция других. Десорбция увеличивает речной сток в Мировой океан растворенных форм марганца, кобальта, никеля, кадмия, таллия и бария соответственно на 102, 21.2, 4.0, 16.2, 4.8 и 21.1%, тогда как сорбция приводит к снижению глобального речного стока растворенных свинца и цезия на 9.4 и 2.6%.

Ключевые слова: поглощенный комплекс, растворенные микроэлементы, сорбционно-десорбционные процессы, речной сток, морская вода.

DOI: 10.31857/S0321059621020152

Как известно, при смешении речных и морских вод в устьевых областях рек происходит значительная химическая трансформация материкового стока растворенных веществ. Одной из основных причин этого явления считают изменение сорбционно-десорбционного баланса в результате проникновения в морскую среду терригенного материала, равновесного с маломинерализованными речными водами [1]. При этом одни химические элементы, находящиеся в поглощенном (адсорбционном) комплексе твердых веществ речного стока, при смене пресноводных условий на морские десорбируются и переходят в растворенное состояние, тогда как другие, присутствующие в значительных количествах в морской воде, наоборот, сорбируются и формируют новый, морской состав поглощенного комплекса. Помимо смещения сорбционно-десорбционного равновесия, в химической трансформации стока растворенных веществ важную роль играют продукционно-деструкционные процессы, коагуляция и флокуляция, растворение–осаждение

твердых фаз, массоперенос на границах вода–дно и вода–воздух. Все эти процессы протекают одновременно, поэтому по данным натурных наблюдений очень сложно количественно оценить вклад каждого из них в отдельности. В связи с этим особое значение приобретают методы экспериментального моделирования, позволяющие элиминировать влияние побочных факторов.

Цель настоящей работы состояла в экспериментальном определении интегрального баланса сорбционно-десорбционной трансформации микроэлементного состава поглощенного комплекса речных взвесей при их поступлении в морские бассейны с водами нормальной солености (35‰). Трансформация состава поглощенного комплекса может сильно меняться – вплоть до изменения направления процесса – в зависимости от текущей величины солености, т.е. долей речной и морской воды в зоне смешения. Рассматриваемый в настоящей статье интегральный баланс сорбционно-десорбционной трансформации соответствует разности содержаний сорбированных компонентов в пресных речных водах и морской воде нормальной солености.

¹ Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 20-05-00802).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Эксперименты проводили по разработанной ранее методике [5–7], позволяющей максимально приблизить условия экспериментального моделирования сорбционно-десорбционной трансформации состава поглощенного комплекса твердых веществ речного стока при взаимодействии с морской водой к реальным условиям протекания этого процесса в зоне смешения речных и морских вод. Суть указанной методики состоит в следующем. Навеску твердой фазы (твердых веществ речного стока) приводят в состояние сорбционного равновесия с пресной водой — аналогом речного стока, после чего 1/3 отстоявшегося равновесного раствора отфильтровывают и разделяют на две аликвоты. В первой аликвоте определяют содержание микроэлементов, которое соответствует исходной равновесной концентрации их растворенных форм в суспензии речная взвесь — пресная вода. Ко второй аликвоте добавляют искусственную морскую воду соленостью 105‰ в количестве 1/2 от ее объема. Полученный раствор “А” имеет соленость 35‰, и его состав отражает интегральный результат химической трансформации речного стока растворенных веществ при их проникновении в морской бассейн (к таким процессам относятся, в частности, коагуляция и флоккуляция).

К оставшейся равновесной суспензии, из которой было изъято 1/3 жидкой фазы, добавляют соответствующее количество — 105‰ искусственной морской воды так, чтобы конечная соленость этого раствора “В” была равной 35‰. Состав раствора “В” обусловлен как изменением состава растворенных веществ речного стока, так и трансформацией состава поглощенного комплекса. Очевидно, что разность составов растворов “В” и “А” соответствует интегральному балансу сорбционно-десорбционной трансформации поглощенного комплекса речного стока твердых веществ.

В экспериментах в качестве аналогов твердых веществ речного стока было использовано 5 образцов пресноводных донных отложений, предварительно отмытых дистиллированной водой от поровых растворов: ил темно-серый (ручей, Нижегородская область), 2 образца заиленного песка (реки Ремна и Сейма там же) и 2 образца ила бурого опесчаненого (оз. Песьво, Тверская область).

В пластиковые емкости помещали по 15 г воздушно сухих осадков и добавляли туда по 150 мл воды из Можайского водохранилища, отфильтрованной через запаренный плотный бумажный фильтр и содержащей, 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. Суспензии в течение 8 ч барбо-

тировали воздухом и 16 ч выдерживали без перемешивания для осаждения тонкодисперсной взвеси. Этого времени было достаточно для установления сорбционного равновесия между водой Можайского водохранилища 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 искусственной морской воды 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 соленостью 35‰ [4]. Искусственная морская вода соленостью 105‰ содержала, мг-экв/л: Na^+ — 1436.7, K^+ — 31.3, Mg^{2+} — 326.9, Ca^{2+} — 61.6, Cl^- — 1683.4, SO_4^{2-} — 173.2. Затем полученные растворы еще раз фильтровали через мембранный фильтр 0.22 мкм в полипропиленовые флаконы с предварительно внесенными туда аликвотами 5N азотной кислоты марки ос.ч. (0.25 мл на 10 мл раствора). К оставшимся 100 мл воды из Можайского водохранилища с 15 г осадков добавляли по 50 мл морской воды соленостью 105‰ и при непрерывном барботаже воздухом (также ~8 ч) доводили суспензии до равновесного состояния. После этого растворы отфильтровывали через мембранный фильтр 0.22 мкм в полипропиленовые флаконы с аналогичной консервацией 5N азотной кислотой. Таким образом, для каждого образца было получено 2 раствора с одинаковой соленостью 35‰. Первый раствор соответствовал простому смешению пресной и морской воды, тогда как состав второго был изменен в результате взаимодействия с твердой фазой. Разность концентраций растворенных компонентов во втором и первом растворах количественно характеризует смещение сорбционно-десорбционного равновесия при переходе твердой фазы из пресноводной среды в морскую.

Концентрации растворенных микроэлементов определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе “Agilent 7500se” с относительной погрешностью $\pm 3\%$. Для оценки воспроизводимости анализов использовали международные стандарты речной воды SLRS-4 и SLRS-5 и стандарт воды из эстуария с соленостью 15‰ SLEW-3, расхождение измеренных и сертифицированных концентраций для которых $\leq 20\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментов представлены в табл. 1. Во-первых, необходимо отметить для всех изученных микроэлементов усиление эффекта сорбционно-десорбционных процессов при пе-

Таблица 1. Сорбционно-десорбционный баланс растворенных микроэлементов при взаимодействии пресноводного терригенного материала с морской водой

Твердая фаза	Равновесная концентрация, мкг/л		Разность концентраций $C_i - C_i^*$, мкг/л	Сорбция (+) или десорбция (-) Γ_i , мкг/г (г/г)
	смещение в отсутствие твердой фазы C_i	смещение при наличии твердой фазы C_i^*		
Марганец				
Нижегородская обл.				
ил темно-серый, ручей	1540	17780	-16240	-162.4
заиленный песок, р. Ремна	120	1770	-1650	-16.5
то же, р. Сейма	80	260	-180	-1.8
Тверская обл.				
ил бурый опесчаненый, оз. Песьво, образец 1	680	13140	-12460	-124.6
то же, образец 2	880	17110	-16230	-162.3
Среднее				-93.5
Кобальт				
Нижегородская обл.				
ил темно-серый, ручей	1.91	22.15	-20.24	-0.202
заиленный песок, р. Ремна	0.51	3.70	-3.19	-0.032
то же, р. Сейма	0.94	6.47	-5.53	-0.055
Тверская обл.				
ил бурый опесчаненый, оз. Песьво, образец 1	1.25	8.81	-7.56	-0.076
то же, образец 2	2.13	8.86	-6.73	-0.067
Среднее				-0.086
Никель				
Нижегородская обл.				
ил темно-серый, ручей	13.92	35.28	-21.36	-0.214
заиленный песок, р. Ремна	0.71	2.27	-1.56	-0.016
то же, р. Сейма	1.97	2.88	-0.91	-0.009
Тверская обл.				
ил бурый опесчаненый, оз. Песьво, образец 1	7.21	17.59	-10.38	-0.104
то же, образец 2	16.59	24.95	-8.36	-0.084
Среднее				-0.085
Кадмий				
Нижегородская обл.				
ил темно-серый, ручей	0.14	7.54	-7.40	-0.074
заиленный песок, р. Ремна	0.13	2.03	-1.90	-0.019
то же, р. Сейма	0.32	0.72	-0.40	-0.004
Тверская обл.				
ил бурый опесчаненый, оз. Песьво, образец 1	0.22	2.61	-2.39	-0.024
то же, образец 2	0.40	5.65	-5.25	-0.052
Среднее				-0.035

Таблица 1. Окончание

Твердая фаза	Равновесная концентрация, мкг/л		Разность концентраций $C_i - C_i^*$, мкг/л	Сорбция (+) или десорбция (-) Γ_i , мкг/г (г/г)
	смещение в отсутствие твердой фазы C_i	смещение при наличии твердой фазы C_i^*		
Галлий				
Нижегородская обл.				
ил темно-серый, ручей	0.07	0.50	-0.43	-0.0043
заиленный песок, р. Ремна	0.01	0.10	-0.09	-0.0009
то же, р. Сейма	<0.01	0.07	-0.07	-0.0007
Тверская обл.				
ил бурый опесчаненый, оз. Песьво, образец 1	0.03	0.40	-0.37	-0.0037
то же, образец 2	0.01	0.33	-0.32	-0.0032
Среднее				-0.0026
Свинец				
Нижегородская обл.				
ил темно-серый, ручей	5.05	0.92	4.13	0.041
заиленный песок, р. Ремна	3.08	2.44	0.64	0.006
то же, р. Сейма	3.22	2.17	1.05	0.010
Тверская обл.				
ил бурый опесчаненый, оз. Песьво, образец 1	3.16	0.92	2.24	0.022
то же, образец 2	3.39	1.45	1.94	0.019
Среднее				0.020
Цезий				
Нижегородская обл.				
ил темно-серый, ручей	0.198	0.044	0.154	0.0015
заиленный песок, р. Ремна	0.099	0.039	0.060	0.0006
то же, р. Сейма	0.080	0.024	0.056	0.0006
Тверская обл.				
ил бурый опесчаненый, оз. Песьво, образец 1	0.063	0.005	0.058	0.0006
то же, образец 2	0.085	0.007	0.078	0.0008
Среднее				0.0008
Барий				
Нижегородская обл.				
ил темно-серый, ручей	32	1650	-1618	-16.2
заиленный песок, р. Ремна	32	1090	-1058	-10.6
то же, р. Сейма	64	1100	-1036	-10.4
Тверская обл.				
ил бурый опесчаненый, оз. Песьво, образец 1	66	1450	-1384	-13.8
то же, образец 2	87	1510	-1423	-14.2
Среднее				-13.0

Таблица 2. Вклад сорбционно-десорбционных процессов в трансформацию стока растворенных микроэлементов на геохимическом барьере река–море

Элемент	Концентрация в речном стоке, мкг/л [8]	Сток растворенных форм в океан, тыс. т/год*	Сорбция (+) или десорбция (–)		Вклад сорбции–десорбции, % от стока в океан
			Γ_i , г/т	q_i , тыс. т/год	
Mn	34	1420	–93.5	–1450	102
Co	0.15	6.26	–0.086	–1.33	21.2
Ni	0.80	33.4	–0.085	–1.32	4.0
Cd	0.08	3.34	–0.035	–0.54	16.2
Pb	(0.02)	0.83	–0.0026	–0.040	4.8
Pb	0.079	3.29	+0.020	+0.31	–9.4
Cs	0.011	0.46	+0.0008	+0.012	–2.6
Ba	23	959	–13.0	–202	21.1

* Объем водного стока в Мировой океан принят равным $41700 \text{ км}^3/\text{год}$ [3].

реходе от грубозернистых осадков (заиленные пески) к тонкозернистым (илы). Это соответствует известной закономерности увеличения удельной сорбционной емкости твердых фаз по мере возрастания степени их дисперсности и, следовательно, удельной площади поверхности. Во-вторых, проведенные эксперименты позволяют приближенно оценить роль сорбционно-десорбционных процессов в трансформации стока растворенных микроэлементов на геохимическом барьере река–море. Для этого сравним абсолютные массы микроэлементов, поступающих в океан с речным стоком, с таковыми, переходящими в раствор или, наоборот, удаляемыми из него в результате изменения состава поглощенного комплекса при проникновении твердых веществ речного стока в морскую среду.

Наиболее обоснованная масса речного стока твердых веществ составляет 15.5 млрд т/год [2]. Используя эту величину и приведенные в табл. 1 средние значения удельной сорбции или десорбции микроэлементов Γ_i , можно рассчитать общее количество q_i сорбированного или десорбированного микроэлемента i в зоне смешения речных и морских вод:

$$q_i = 15.5 \times 10^9 \Gamma_i, \text{ т/год.}$$

Результаты расчета сорбционно-десорбционного баланса микроэлементов приведены в табл. 2. Там же содержатся сведения о глобальном речном стоке растворенных форм изученных микроэлементов, рассчитанном по данным [8] об их среднем содержании в речных водах.

Из табл. 2 следует, что при смене пресноводных условий на морские происходит десорбция марганца, кобальта, никеля, кадмия, таллия и бария в количестве соответственно 102, 21.2, 4.0, 16.2, 4.8 и 21.1% 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 9.4 и 2.6%.

Таким образом, сорбционно-десорбционные процессы, протекающие в зоне смешения речных и морских вод, приводят к значимым изменениям поступления растворенных форм рассмотренных микроэлементов в океан и служат существенным фактором формирования эколого-токсикологического состояния вод устьевых областей рек.

Приведенные оценки интегрального баланса микроэлементов в поглощенном комплексе речных взвесей на геохимическом барьере река–море, несомненно, имеют сугубо ориентировочный характер, и более определенные выводы могут быть получены при использовании образцов твердой фазы, соответствующих среднему составу мирового речного стока твердых веществ.

ВЫВОДЫ

Предложенная методика экспериментального моделирования сорбционно-десорбционной трансформации микроэlementного состава поглощенного комплекса твердых веществ речного стока в зоне смешения речных и морских вод позволяет изучать этот процесс в условиях, максимально приближенных к природным.

При проникновении твердых веществ речного стока в морскую среду происходит десорбция марганца, кобальта, никеля, кадмия, таллия и бария, составляющая соответственно 102, 21.2, 4.0, 16.2, 4.8 и 21.1% поступления растворенных форм этих элементов в Мировой океан без учета трансформации на геохимическом барьере река–море. Свинец и цезий, наоборот, сорбируются и удаляются из раствора, что приводит к снижению глобального стока их растворенных форм на 9.4 и 2.6%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гордеев В.В.* Геохимия системы река–море. М., 2012. 452 с.
2. *Дедков А.П., Мозжерин В.И., Сафина Г.Р., Гусаров А.В.* Глобальный сток наносов и его изменчивость // Университеты России – фундаментальные исследования. География. Материалы Всерос. науч. конф. М.: Изд-во МГУ, 2000. С. 70.
3. Мировой водный баланс и водные ресурсы Земли. Л.: Гидрометеоздат, 1974. 636 с.
4. *Попов Н.И., Федоров К.Н., Орлов В.М.* Морская вода. М.: Наука, 1979. 327 с.
5. *Савенко А.В.* Трансформация стока ионов аммония в зоне смешения речных и морских вод под влиянием сорбционно-десорбционных процессов // Экологические проблемы. Взгляд в будущее. Сб. тр. VIII Международ. науч.-практ. конф. Ростов-на-Дону: Изд-во ЮФУ, 2017. С. 360–362.
6. *Савенко А.В.* Роль процессов десорбции в трансформации стока растворенного бария в зоне смешения речных и морских вод (по данным экспериментального моделирования) // ДАН. 2019. Т. 487. № 5. С. 551–553.
7. *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.
8. *Gaillardet J., Viers J., Dupre B.* Trace elements in river waters // Treatise Geochem. Second edition. Ch. 7. Amsterdam: Elsevier, 2014. P. 195–235.