

**Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова**

Географический факультет
Геологический факультет

В.С. Савенко, А.В. Савенко

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ
ИЗУЧЕНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ
ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

Москва
ГЕОС
2009

УДК 550.8.014:553.31.265
ББК 26.221
С 69

**Савенко В.С., Савенко А.В. Экспериментальные методы изучения низкотемпературных геохимических процессов. – М.: ГЕОС, 2009. – 303 с.
ISBN 978-5-89118-480-0**

Рецензенты: *В.Ф. Бреховских*, д.т.н., зав. лабораторией внутриводоемных процессов Института водных проблем РАН;
Ю.В. Алехин, к.г.-м.н., зав. лабораторией экспериментальной геохимии геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

В монографии дано систематизированное описание экспериментальных методов, используемых при изучении низкотемпературных геохимических процессов, включая взаимодействие растворенных веществ, кристаллизацию и растворение минеральных фаз, сорбцию и десорбцию, соосаждение, фотохимические реакции, геохимическую работу живых организмов, явления массопереноса на границе раздела вода–воздух и вода – донные отложения. Особое внимание уделено натурным экспериментам и экспериментальным методам нового научного направления – инженерной геохимии. Приведены многочисленные примеры применения экспериментальных методов для решения различных геохимических задач.

Для геохимиков, геологов, географов, океанологов, экологов.
Табл. 56. Ил. 129. Библ. 323 назв.

Монография подготовлена и издана при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 06–05–72552 и 09–05–07064) и Федерального агентства по науке и инновациям (госконтракт 02.740.11.0337).



Savenko V.S., Savenko A.V. Experimental methods of study of low-temperature geochemical processes. – М.: GEOS, 2009. – 303 p.

The monograph presents the integrated description of experimental methods applied to study low-temperature geochemical processes, including reactions of dissolved substances, crystallization and dissolution of mineral phases, sorption and desorption, coprecipitation, photochemical reactions, geochemical action of living organisms, events of mass-transfer at water–air and water – bottom sediments interfaces. Special attention is focused on field experiments and experimental methods of engineering geochemistry – the new line of scientific investigations. Numerous examples illustrate application of experimental methods to different geochemical problems.

For geochemists, geologists, geographers, oceanologists, and ecologists.
Table 56. Il. 129. References 323.

The monograph has been prepared and published with the financial support of Russian Foundation for Basic Research (grants 06–05–72552 and 09–05–07064), as well as with support of Federal Agency on Science and Innovations (the state contract 02.740.11.0337).

ISBN 978-5-89118-480-0

© МГУ, 2009
© Савенко В.С., Савенко А.В., 2009
© ГЕОС, 2009

ВВЕДЕНИЕ

Натурные наблюдения, эксперимент и теоретические обобщения – три основные формы научных исследований, каждая из которых имеет определенное место в системе знаний. Понятие *эксперимент* происходит от латинского слова *experimentum* – проба, опыт – и означает метод познания, в котором изучение тех или иных явлений проводится в контролируемых или (и) управляемых условиях. Последнее обстоятельство составляет специфику экспериментальных исследований.

Предметом изучения геохимии является миграция химических элементов, происходящая на Земле в течение всей ее геологической истории. В природных условиях миграция вещества протекает под влиянием многих одновременно действующих процессов, в силу чего по данным натурных наблюдений очень сложно количественно оценить вклад каждого из них в отдельности. В связи с этим большое значение приобретают методы экспериментального моделирования, применение которых позволяет свести к минимуму влияние побочных факторов при изучении того или иного процесса. Образно говоря, если изучаемое явление u зависит от некоторого множества факторов (x, y, \dots, z), то по экспериментальным данным можно определять значения частных производных функции $u = f(x, y, \dots, z)$, необходимые для нахождения ее полного дифференциала:

$$du = \frac{\partial u}{\partial x} dx + \frac{\partial u}{\partial y} dy + \dots + \frac{\partial u}{\partial z} dz.$$

Имея информацию по “частным производным”, можно исключать заведомо малозначимые факторы и тем самым уменьшать число версий при интерпретации результатов натурных наблюдений.

Существует широко распространенное, но глубоко ошибочное мнение, что экспериментальное изучение низкотемпературных геохимических процессов не сопряжено со столь большими трудностями, которые встречаются при проведении экспериментов в области высоких температур и давлений. Безусловно, высокотемпературные эксперименты требуют создания специальной, часто очень сложной и дорогостоящей аппаратуры, недоступной для массового тиражирования. Однако имен-

но благодаря высокой температуре изучаемые процессы протекают достаточно быстро и в большинстве случаев могут быть описаны в рамках классической термодинамической теории локального равновесия. При проведении высокотемпературных экспериментов, как правило, не составляет труда дождаться установления общего термодинамического равновесия, тогда как при низких температурах многие химические процессы протекают в миллионы и миллиарды раз медленнее, в результате чего иногда просто не хватает ресурсов времени для установления состояния равновесия (увеличение температуры на 10°C приводит к росту скорости реакций в среднем в 2–4 раза, что, например, соответствует различию скоростей процессов при 200 и 20°C в $10^{5.4}$ – $10^{10.8}$ раз). Еще сложнее проводить экспериментальное изучение биогеохимических процессов, при котором необходимо контролировать деятельность живых организмов и создавать условия, максимально приближенные к условиям естественного функционирования биоты. Тем не менее экспериментальные данные нередко становятся главным критерием верификации представлений о природе и механизмах различных геохимических и биогеохимических процессов.

Несмотря на повышенное внимание, уделяемое в последние годы экспериментальным низкотемпературным исследованиям, использование полученных данных лишь в малой степени соответствует потенциальным возможностям этого направления. Одной из основных причин сложившейся ситуации является отсутствие обобщений методического характера, которые позволили бы иметь ясное представление о возможностях и ограничениях методов экспериментального моделирования низкотемпературных геохимических процессов. В настоящей работе сделана попытка частично восполнить данный пробел. Авторы использовали как свой опыт экспериментальных исследований, так и данные различных отечественных и зарубежных публикаций, причем во всех случаях, если это не вело к неоправданному снижению достоверности результатов экспериментов, предпочтение отдавалось наиболее простым методическим и техническим решениям. В этой связи необходимо отметить, что использование новейших передовых методов само по себе не является свидетельством высокопрофессионального уровня исследований, поскольку нередко такие данные, на получение которых затрачено много сил и средств, не несут существенной информации, необходимой для успешного решения поставленной задачи. В экспериментальных исследованиях геохимических процессов, особенно низкотемпературных, должен главенствовать *принцип необходимой достаточности: необходимо использовать те методы и в том объеме, чтобы этого было достаточно для получения однозначного ответа на поставленный вопрос, составляющий цель исследования.* При всей прос-

тоте и очевидности данного принципа его значение заключается в том, что он налагает жесткие ограничения на формулировку задачи исследования, которая должна соответствовать имеющимся у экспериментатора средствам.

Главы 3, 4 и 9 написаны А.В. Савенко, глава 2 – А.В. Савенко и В.С. Савенко, остальные главы – В.С. Савенко. Редактирование рукописи выполнено А.В. Савенко и В.С. Савенко совместно.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований и Европейскую ассоциированную лабораторию “Геохимия окружающей среды” (LEAGE) за поддержку экспериментальных исследований низкотемпературных геохимических процессов, составивших основу настоящей работы.

Глава 1

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РАСТВОРЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

Ведущая роль в миграции химических элементов в биосфере принадлежит разнообразным по составу и генезису водным растворам, в которых растворенные вещества существуют в разных формах: в виде свободных ионов, электронейтральных молекул, простых и сложных неорганических и органических комплексов. Взаимодействие между растворенными компонентами сопровождается изменением их физико-химического состояния, что в конечном счете влияет на интенсивность водной миграции. В силу этого изучение взаимодействия растворенных веществ является одним из наиболее важных направлений экспериментальной геохимии.

Существует множество различных методов изучения физико-химического состояния растворенных веществ в многокомпонентных водно-солевых системах, которыми являются природные воды. В настоящей главе мы ограничимся рассмотрением лишь одного, доступного, не требующего дорогого и сложного оборудования метода потенциометрии, область применения которого в последнее время значительно расширилась в связи с разработкой новых типов ионоселективных электродов, специфически чувствительных к большому числу различных ионов*.

1.1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Фундаментальной характеристикой растворенных веществ является химический потенциал μ , который при постоянной температуре и давлении соответствует частной производной свободной энергии Гиббса (G) по числу молей (n) компонента раствора i :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j} = \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i, \quad (1.1)$$

где μ_i^0 – химический потенциал компонента i в стандартном состоянии, за которое, как правило, принимается раствор с гипотетической единич-

* Основная масса растворенных веществ присутствует в природных водах в ионной форме.

ной концентрацией i , обладающий свойствами бесконечно разбавленного раствора (когда взаимодействие между частицами растворенного вещества пренебрежимо мало); a_i – активность компонента i ; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура, °K; p – давление; n_j – количество молей компонентов раствора, исключая i . Химический потенциал твердой фазы постоянного состава или чистой жидкости не содержит логарифмический член и при постоянных температуре и давлении равен молярной энергии Гиббса (G_m):

$$\mu_i = \mu_i^0 = G_m. \quad (1.2)$$

Равенство электрохимических (химических) потенциалов исходных веществ и продуктов реакции $\nu_P P + \dots + \nu_Q Q = \nu_X X + \dots + \nu_Y Y$

$$\sum_P^Q \mu_i = \sum_X^Y \mu_j \quad (1.3)$$

является условием состояния равновесия, из которого следует известное выражение закона действующих масс:

$$K_r^0 = \frac{\prod_X^Y a_j^{\nu_j}}{\prod_P a_i^{\nu_i}}, \quad (1.4)$$

где $K_r^0 = (\sum_X^Y \mu_j^0 - \sum_P \mu_i^0) / RT$ – термодинамическая константа равновесия.

Термодинамическая активность (a_i), концентрация ($[i]$) и коэффициент активности (f_i) растворенного компонента i связаны между собой соотношением

$$a_i = [i] f_i. \quad (1.5)$$

В соответствии с той или иной формой выражения концентрации (молярной, моляльной, мольных долей) используются молярные, моляльные или рациональные коэффициенты активности. В области невысоких концентраций численные значения коэффициентов активности в разных шкалах различаются незначительно.

В случае, если i присутствует в растворе не только в свободном, но и в связанном состоянии в 1, 2, ..., k различных формах, его активность равна активности свободного (несвязанного) компонента:

$$a_i = [i]^F f_i^F = \alpha_i [i]^T f_i^F = [i]^T f_i^T, \quad (1.6)$$

где $[i]^T$ и $[i]^F$ – соответственно общая (валовая) концентрация компонента i и концентрация i в свободном состоянии; α_i – доля компонента i в свободном состоянии; f_i^T и f_i^F – общий коэффициент активности компонента i и коэффициент активности свободного компонента i . Не делая каких-либо допущений, выходящих за рамки термодинамики,

непосредственно можно измерить только a_i и $[i]^T$ и по их значениям определить f_i^T :

$$f_i^T = a_i/[i]^T. \quad (1.7)$$

Общий коэффициент активности характеризует усредненное состояние всех атомов (молекул, ионов) i , в каких бы формах они ни находились в растворе. Индивидуальный коэффициент активности относится к части атомов (молекул, ионов) i , находящихся в растворе в данной форме. Поскольку

$$f_i^T = \alpha_i f_i^F, \quad (1.8)$$

определение f_i^F возможно лишь при наличии метода измерения концентрации свободного компонента i и, следовательно, знании величины α_i . Специфические аналитические методы, позволяющие измерять концентрации индивидуальных форм нахождения растворенных веществ, как правило, отсутствуют, однако часто можно создавать такие условия, при которых резко преобладает одна из форм (работая, например, в определенном диапазоне pH). Тогда индивидуальный и общий коэффициенты активности равны. Во всех других случаях α_i и f_i^F определяются расчетным путем на основе теоретических моделей взаимодействий компонентов растворов с использованием в качестве верификационного критерия их применимости экспериментальных данных о f_i^T .

Величина коэффициента активности характеризует взаимодействие компонентов раствора с наиболее общей, энергетической стороны, являясь функцией разности потенциальной энергии атомов (молекул, ионов) i в реальном растворе и идеальном растворе идентичного состава, в котором отсутствует взаимодействие между растворенными компонентами, а взаимодействие последних с растворителем соответствует состоянию бесконечного разбавления:

$$\ln f_i = \frac{E^{real} - E^{id}}{RT} = \frac{\Delta E}{RT}, \quad (1.9)$$

где E^{real} и E^{id} – потенциальная энергия 1 моля компонента i в реальном и идеальном растворах.

В растворах могут присутствовать как электронейтральные атомы и молекулы, так и ионы, несущие электрический заряд. Потенциальная энергия растворенного компонента i может быть разбита на два слагаемых, связанных с дальнедействующими (электростатическими) и короткодействующими (химическими) взаимодействиями, что позволяет разделить f_i на электростатическое (f_i^{el}) и химическое (f_i^{ch}) слагаемые:

$$\ln f_i = \ln(f_i^{el} f_i^{ch}) = \ln f_i^{el} + \ln f_i^{ch} = \frac{\Delta E_i^{el}}{RT} + \frac{\Delta E_i^{ch}}{RT}, \quad (1.10)$$

где ΔE_i^{el} и ΔE_i^{ch} – различия потенциальной энергии растворенного компонента i в реальном и идеальном растворах, обусловленные соответственно электростатическими и химическими взаимодействиями.

При полной диссоциации электролита $i_{\nu_+} j_{\nu_-}$ с концентрацией C в растворе присутствует $\nu_+ C$ молей катионов i и $\nu_- C$ молей анионов j . Активность электролита в целом характеризуется величиной средней активности (a_{\pm}), связанной с активностями i и j соотношением:

$$a_{\pm} = a_i^{\nu_+/v} a_j^{\nu_-/v} = \nu_+^{\nu_+/v} \nu_-^{\nu_-/v} C f_{\pm}, \quad (1.11)$$

где $f_{\pm} = f_i^{\nu_+/v} f_j^{\nu_-/v}$ – среднеионный коэффициент активности, $v = \nu_+ + \nu_-$. При этом, так же как и для (1.10),

$$f_{\pm} = f_{\pm}^{el} f_{\pm}^{ch}. \quad (1.12)$$

Согласно теории Дебая–Хюккеля, учитывающей возникновение локальных нарушений электронейтральности раствора вследствие межмолекулярного электростатического взаимодействия,

$$\lg f_{\pm}^{el} = - \frac{A |z_i z_j| \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}}, \quad (1.13)$$

где z_i и z_j – заряды ионов i и j ; A и B – постоянные параметры, зависящие от температуры и давления и равные для воды соответственно 0.5115 и 0.3291 при $T = 25^\circ\text{C}$ и $p = 1$ атм; a – расстояние наибольшего сближения ионов, $\text{\AA} = 10^{-8}$ см; $I = 0.5 \sum [k] z_k^2$ – ионная сила; k – ионизированные компоненты раствора; $[k]$ – молярная концентрация компонентов k , моль/л (М).

Из теории Дебая–Хюккеля также следует выражение для электростатической составляющей коэффициента активности индивидуальных ионов:

$$\lg f_i^{el} = - \frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}}. \quad (1.14)$$

Теория Дебая–Хюккеля обладает существенными недостатками, которые у пользователей часто остаются без внимания. Во-первых, при выводе (1.13) делается допущение, согласно которому потенциал электростатического взаимодействия ионов значительно меньше энергии теплового движения, что справедливо только для очень разбавленных растворов с концентрациями < 0.001 – 0.01 М. Поэтому, строго говоря, теория Дебая–Хюккеля используется далеко за пределами области ее применимости. Во-вторых, в данной теории используется величина ди-

электрической проницаемости чистого растворителя, хотя вблизи ионов под действием сильного электрического поля диэлектрическая проницаемость существенно ниже. В-третьих, расстояние наибольшего сближения, или диаметр ионов, определяется методом подгонки по принципу наилучшего согласования с экспериментальными данными и не соответствует ни размерам ионов в кристаллических веществах, ни расстояниям между центрами ионов и молекул H_2O в водных растворах. Несмотря на все это, уравнение (1.13) позволяет удовлетворительно описывать коэффициенты активности сильных электролитов с ионной силой до ~ 0.1 , а при введении дополнительного линейного члена*

$$\lg f_{\pm}^{el} = -\frac{A|z_i z_j| \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} + bI \quad (1.15)$$

до ионной силы 1–2 и даже выше. Для неассоциированных электролитов хорошее согласие с экспериментальными данными дает и упрощенная форма (1.15) – уравнение Дэвиса:

$$\lg f_i^{el} = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 0.1z_i^2 I, \quad (1.16)$$

которое, в частности, удовлетворительно согласуется с измерениями активности ионов основного солевого состава морской воды [13].

Возможность использования уравнений (1.13)–(1.16) для описания концентрационной зависимости коэффициентов активности сильных электролитов послужила основанием для широко распространенного мнения о применимости теории Дебая–Хюккеля к растворам электролитов умеренной концентрации. В действительности можно говорить лишь о пригодности функций вида (1.13) и (1.15) для аппроксимации зависимости величин коэффициентов активности от концентрации. Только в области весьма разбавленных растворов неассоциированных электролитов имеются основания считать теорию Дебая–Хюккеля пригодной для расчетных оценок величин коэффициентов активности растворенных компонентов. Во всех других случаях подобные оценки должны рассматриваться как приближенные. Это относится в том числе и к часто используемому при определении доли свободных ионов допущению

$$f_i^F = f_i^{el}. \quad (1.17)$$

Короткодействующее, или химическое, взаимодействие растворенных веществ приводит к образованию ассоциатов различной сложности

* В рамках электростатической теории коэффициентов активности неассоциированных электролитов линейный член учитывает влияние собственного объема ионов.

ти: от ионных пар до многоатомных комплексных соединений. При известных значениях констант равновесия соответствующих реакций можно рассчитать химические модели растворов, т.е. концентрации свободных компонентов и всех образуемых ими ассоциатов, а затем определить химическую составляющую общего коэффициента активности:

$$f_i^{ch} = \alpha_i = \frac{[i]^F}{[i]^T}. \quad (1.18)$$

Таким образом, величина коэффициентов активности растворенного компонента i является интегральной характеристикой его взаимодействия с другими компонентами раствора, которое включает как дальнедействующие электростатические, так и короткодействующие силы. Экспериментальным измерениям доступно лишь произведение $f_i^{el} f_i^{ch}$, но не f_i^{el} и f_i^{ch} в отдельности. Это следует иметь в виду при верификации различных теорий коэффициентов активности растворенных веществ.

1.2. МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАСТВОРЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

В растворах могут присутствовать электронейтральные атомы, молекулы и ионы, несущие электрический заряд. Если фаза несет свободный электрический заряд, то производной свободной энергии Гиббса по числу молей компонента i является электрохимический потенциал $\tilde{\mu}_i$:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \Psi = \mu_i^0 + RT \ln a_i + z_i F \Psi, \quad (1.19)$$

где z_i – электрический заряд компонента i ; F – число Фарадея; Ψ – электрический потенциал фазы (раствора)*. Уравнение (1.19) применимо к любым фазам, в которых имеется свободный электрический заряд, причем для конденсированных фаз постоянного состава

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i^0 + z_i F \Psi. \quad (1.20)$$

Электрохимический потенциал используется для описания процессов, в которых происходит перенос заряженных компонентов из одной фазы в другую.

* Если процесс образования ионов локализован внутри фазы, как, например, при диссоциации молекул электролита, то в силу равенства суммарного заряда катионов и анионов соответствующие им члены $z_i F \Psi$ и $-z_j F \Psi$ взаимно уничтожаются, и частная производная свободной энергии Гиббса по числу молей i равна химическому потенциалу.

Разность электрохимических потенциалов определяет направление переноса компонента: поток (J_i) направлен против градиента потенциала:

$$J_i = -grad\tilde{\mu}_i. \quad (1.21)$$

Равенство электрохимических потенциалов является условием равновесного распределения компонента i между контактирующими фазами α и β , при котором перенос i из одной фазы в другую отсутствует:

$$\tilde{\mu}_i^\alpha = \tilde{\mu}_i^\beta. \quad (1.22)$$

Экспериментально может быть определена работа межфазного переноса только реально существующих частиц – ионов и электронов, т.е. измерению доступна разность электрохимических потенциалов:

$$\tilde{\mu}_i^\beta - \tilde{\mu}_i^\alpha = (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha) + z_i F(\Psi^\beta - \Psi^\alpha). \quad (1.23)$$

Согласно (1.23), разность электрических потенциалов можно измерить между точками, находящимися в одинаковых по химическому составу фазах. Поэтому электрохимические цепи, составленные из различных последовательно соединенных фаз, должны начинаться и заканчиваться фазами одинакового состава (например, проводами из одного и того же металла). В таких цепях, которые называются правильно разомкнутыми цепями, равновесное состояние достигается тогда, когда электрохимическое равновесие существует на каждой межфазной границе раздела, а разность электрических потенциалов на концах цепи точно компенсируется разностью потенциалов от внешнего источника тока.

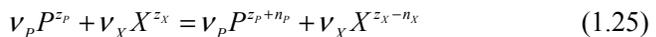
Электродвижущая сила E , возникающая на концах правильно разомкнутой электрохимической цепи

$$| \text{фаза 1} | \text{фаза 2} | \text{фаза 3} | \dots | \text{фаза } n-1 | \text{фаза } n |,$$

измеряется по внешней разности потенциалов, равной сумме их межфазных скачков:

$$E = \Delta_1^2 \varphi + \Delta_2^3 \varphi + \dots + \Delta_{n-1}^n \varphi. \quad (1.24)$$

Возникновение электродвижущей силы в электрохимических цепях связано с протеканием окислительно-восстановительных реакций и селективной проницаемостью фаз для разноименно заряженных частиц*. В ходе окислительно-восстановительной реакции



происходит окисление одного компонента

$$P^{z_p} = P^{z_p+n_p} + n_p e^- \quad (1.26)$$

* К селективной проницаемости относится и разная подвижность компонентов в фазе.

и восстановление другого компонента

$$X^{z_x} + n_x e^- = X^{z_x - n_x}, \quad (1.27)$$

причем $V_p n_p = V_x n_x$. Полуреакции (1.26) и (1.27), образующие полную реакцию (1.25), соответствуют процессам, идущим на двух электродах единого гальванического элемента. Системы знаков в целях унификации записываются так, чтобы окисленная форма и электроны находились в левой части уравнения:

$$i^{z_i} + n e^- = i^{z_i - n}. \quad (1.28)$$

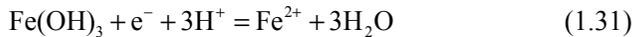
Термодинамической характеристикой полуреакций служит величина электродного потенциала φ , связанная с равновесными активностями окисленной и восстановленной форм уравнением Нерста:

$$\varphi_i = \varphi_i^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_i^{ox}}{a_i^{red}} = \varphi_i^0 + \frac{\vartheta}{n} \lg \frac{a_i^{ox}}{a_i^{red}}, \quad (1.29)$$

где $\vartheta = 2.303RT/F$ – угловой коэффициент, равный при 25°C 59.6 мВ; φ_i^0 – стандартный электродный потенциал, связанный со стандартным изменением свободной энергии Гиббса (ΔG_r^0) соотношением

$$\varphi_i^0 = -\frac{\Delta G_r^0}{nF}. \quad (1.30)$$

Если реакция идет с участием ионов водорода, то электродный потенциал зависит еще и от величины рН. Например, электродный потенциал реакции окисления железа (II) до гидроксида трехвалентного железа



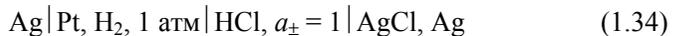
равен

$$\varphi = \varphi^0 + \vartheta \lg \frac{a_{\text{H}^+}^3}{a_{\text{Fe}^{2+}}} = \varphi^0 - \vartheta (\lg a_{\text{Fe}^{2+}} + 3\text{pH}). \quad (1.32)$$

Электродвижущая сила электрохимической цепи, состоящей из двух электродов, равна разности электродных потенциалов:

$$E = \varphi_i - \varphi_j. \quad (1.33)$$

Потенциал стандартного водородного электрода



принимается равным нулю, и в этой системе отсчета электродным потенциалом называют электродвижущую силу цепи, составленной из стандартного водородного электрода и электрода окислительно-восстановительной полуреакции (при записи электродного потенциала стандартный водородный электрод располагается слева).

Если два раствора электролита с разной концентрацией разделены мембраной, селективно проницаемой для ионов одного вида, то в результате диффузии будет происходить пространственное разделение электрических зарядов, связанное с переносом одних ионов из более концентрированного раствора в менее концентрированный и накоплением других, противоположно заряженных противоионов в более концентрированном растворе. Возникающая и противодействующая диффузии разность электрических потенциалов растет до тех пор, пока не наступит состояние равновесия, при котором она будет полностью компенсировать разность химических потенциалов ионов данного вида по обе стороны мембраны. В последнем случае имеет место равенство электрохимических потенциалов ($\bar{\mu}_i$) в обоих растворах (1 и 2), откуда в соответствии с (1.19) следует, что

$$\varphi_i = \Psi_{(1)} - \Psi_{(2)} = \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_{i(2)}}{a_{i(1)}}. \quad (1.35)$$

Мембранные ионоселективные электроды устроены так, что по одну сторону мембраны находится испытуемый раствор, а по другую – внутренний раствор постоянного состава, в котором $a_{i(1)} = const$. Поэтому потенциал такого электрода пропорционален логарифму активности ионов i во внешнем (испытуемом) растворе:

$$\varphi_i = \varphi_i^0 + \frac{\vartheta}{z_i} \lg a_i, \quad (1.36)$$

где $\varphi_i^0 = const$. Присутствие других ионов в той или иной степени влияет на величину электродного потенциала. Это влияние учитывается введением в (1.36) под знак логарифма дополнительного слагаемого, характеризующего селективность электрода к ионам j относительно ионов i :

$$\varphi_i = \varphi_i^0 + \frac{\vartheta}{z_i} \lg \left(a_i + \sum_j \lambda_{ij} a_j^{z_j/z_i} \right), \quad (1.37)$$

где λ_{ij} – коэффициент селективности, a_j – активность конкурирующего иона j . Член $\sum_j \lambda_{ij} a_j^{z_j/z_i}$ соответствует кажущемуся увеличению активности ионов i , обусловленному присутствием ионов j .

Электродвижущая сила электрохимической цепи, составленной из двух электродов, обратимых к катиону i и аниону j и находящихся в одном и том же растворе электролита i_+, j_- (цепь без переноса), пропорциональна величине средней активности электролита:

$$E = \varphi_i - \varphi_j = const + \frac{\nu \vartheta}{n} \lg a_{\pm}, \quad (1.38)$$

где $const = \varphi_i^0 - \varphi_j^0$, $n = \nu_+ z_i = \nu_- z_j$. Если оба электрода обратимы к двум разным катионам или анионам, электродвижущая сила такой цепи пропорциональна логарифму отношения активностей ионов:

$$E = \varphi_i - \varphi_j = const + \vartheta \lg \frac{a_i^{1/z_i}}{a_j^{1/z_j}}. \quad (1.39)$$

В ионометрии природных вод цепи без переноса используются значительно реже, чем цепи с переносом, в которых измерительный электрод находится непосредственно в испытуемом растворе, а другой – электрод сравнения – помещается в раствор определенного состава, имеющий контакт с первым раствором через жидкостное соединение. По такой схеме производятся, например, измерения рН, когда стеклянный измерительный электрод находится в пробе воды, а хлорсеребряный электрод сравнения помещен в насыщенный раствор хлорида калия. В месте соприкосновения двух растворов возникает дополнительный потенциал жидкостного соединения, или диффузионный потенциал φ_d , обусловленный разной подвижностью ионов.

Электродвижущая сила цепи с переносом отличается от таковой для цепи без переноса наличием диффузионного потенциала:

$$E = \varphi_i - \varphi_{j(ref)} + \varphi_d = const + \frac{\vartheta}{z_i} \lg a_i + \varphi_d, \quad (1.40)$$

где $const = \varphi_i^0 - \varphi_j^0 - \frac{\vartheta}{z_j} \lg a_{j(ref)}$, $\varphi_{j(ref)}$ и $a_{j(ref)}$ – соответственно потенциал электрода сравнения и активность ионов j в растворе сравнения.

Не делая каких-либо допущений, диффузионный потенциал непосредственно измерить невозможно. Для оценки его величины часто используют приближенное уравнение Гендерсона [14]:

$$\varphi_d = \left(\frac{RT}{F} \right) \left(\frac{(U_1 - V_1) - (U_2 - V_2)}{(U_1^* - V_1^*) - (U_2^* - V_2^*)} \right) \ln \frac{U_1^* + V_1^*}{U_2^* + V_2^*}, \quad (1.41)$$

где индексы “1” и “2” соответствуют двум растворам; $U_{1(2)} = \Sigma(C_+ u_+)_{1(2)}$; $V_{1(2)} = \Sigma(C_- u_-)_{1(2)}$; $U_{1(2)}^* = \Sigma(C_+ z_+ u_+)_{1(2)}$; $V_{1(2)}^* = \Sigma(C_- z_- u_-)_{1(2)}$; C_+ и C_- – концентрации катионов и анионов; u_+ и u_- – подвижность ионов (ионную подвижность можно заменить ионными коэффициентами диффузии); z_+ и z_- – заряды ионов. Для снижения влияния диффузионного потенциала между пробой и раствором сравнения помещают концентрированный (насыщенный) раствор хлорида калия, в котором ионы K^+ и Cl^- обладают почти одинаковой подвижностью, однако полностью освободиться от неопределенности, связанной с вкладом диффузионного потенциала, не удастся никогда. В растворах солей, контактирующих

с насыщенным раствором KCl, диффузионный потенциал обычно не превышает нескольких милливольт. Так, между морской водой и насыщенным раствором KCl диффузионный потенциал изменяется от 2.7 мВ при солености 1‰ до –0.3 мВ при солености 35‰ (табл. 1.1). В растворах кислот и щелочей в силу аномально высокой подвижности ионов H^+ и OH^- диффузионный потенциал может достигать десятков милливольт.

Таблица 1.1. Диффузионный потенциал между морской водой с соленостью 1–35‰ и насыщенным раствором хлористого калия

Соленость морской воды, ‰	1	2	5	10	15	20	25	30	35
φ_d , мВ	2.7	2.2	1.7	1.1	0.7	0.4	0.2	–0.1	–0.3

Стандартизация измерительных электрохимических цепей без переноса обычно не вызывает затруднений, поскольку имеются прецизионные измерения среднеионных коэффициентов активности большого числа различных электролитов в широком диапазоне концентраций [1, 9]. При калибровке измерительных цепей с переносом необходимо иметь стандартные растворы с известной величиной активности индивидуальных ионов, чего нельзя достичь, не выходя за рамки термодинамики, поскольку прямым измерениям доступны лишь электронейтральные комбинации активностей катионов и анионов, а активности индивидуальных ионов строго определены быть не могут [3]. Тем не менее было предложено несколько систем стандартизации измерений активности в цепях с переносом, основанных на более или менее правдоподобных допущениях.

Наиболее простая система стандартизации активностей индивидуальных ионов основана на допущении Д.А. Мак-Иннеса [22] о равенстве коэффициентов активности ионов K^+ и Cl^- в разбавленных растворах KCl:

$$f_{K^+} = f_{Cl^-} = f_{\pm KCl}^2 \quad (1.42)$$

Допущение Д.А. Мак-Иннеса было положено Р.М. Гаррелсом [19] в основу “среднесолевого” метода стандартизации индивидуальных коэффициентов активности ионов, которые вычислялись по среднеионным коэффициентам активности хлорида калия, хлоридов катионов и калиевых солей анионов, взятых при одной и той же ионной силе растворов:

$$f_A = \frac{f_{\text{ACl}_n}^{n+1}}{f_{\text{KCl}}^n}, \quad (1.43)$$

$$f_B = \frac{f_{\text{K}_n\text{B}}^{n+1}}{f_{\text{KCl}}^n}, \quad (1.44)$$

где А и В – соответственно катион и анион. Другой способ стандартизации активностей индивидуальных ионов связан с использованием уравнения теории Дебая–Хюккеля второго приближения (1.14), в котором для разных ионов используются различные значения параметра \dot{a} (табл. 1.2). В разбавленных растворах различия параметра \dot{a} мало отражаются на величинах f_i , но при $C > 0.01$ М они становятся достаточно большими для того, чтобы ими можно было пренебрегать.

Таблица 1.2. Значения параметра \dot{a} для разных ионов в водных растворах [21]

\dot{a} , Å	Ионы
2.5	$\text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+, \text{Ti}^+, \text{Ag}^+$
3.0	$\text{CN}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{NO}_3^-, \text{NO}_2^-, \text{K}^+$
3.5	$\text{OH}^-, \text{F}^-, \text{SCN}^-, \text{CNO}^-, \text{HS}^-, \text{ClO}_3^-, \text{ClO}_4^-, \text{BrO}_3^-, \text{IO}_4^-, \text{MnO}_4^-$
4.0	$\text{Na}^+, \text{IO}_3^-, \text{HCO}_3^-, \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HSO}_3^-, \text{H}_2\text{AsO}_4^-, [\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{S}_2\text{O}_6^{2-}, \text{S}_2\text{O}_8^{2-}, \text{SeO}_4^{2-}, \text{CrO}_4^{2-}, \text{HPO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}, [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
4.5	$\text{Pb}^{2+}, \text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_3^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}, \text{CH}_3\text{COOH}^-$
5.0	$\text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Ra}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{S}^{2-}, \text{S}_2\text{O}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}, [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
6.0	$\text{Li}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$
8.0	$\text{Be}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$
9.0	$\text{H}^+, \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Sc}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{In}^{3+}$
11.0	$\text{Ce}^{4+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Th}^{4+}$

Р.Г. Бейтс и Р.А. Робинсон [15] разработали систему стандартизации активностей индивидуальных ионов на основе гидратационной теории Стокса–Робинсона [25], в которой короткодействующие силы рассматриваются как процесс гидратации свободных ионов, а дальнедействующие электростатические взаимодействия описываются теорией Дебая–Хюккеля второго приближения. Было сделано допущение, что ион Cl^- не гидратирован, а числа гидратации соли аддитивно складываются из чисел гидратации отдельных ионов. Для 1–1 электролита ij индивидуальные коэффициенты активности катиона i и аниона j равны соответственно

$$\lg f_{i^+} = \lg f_{\pm} + 0.00782(h_i - h_j)mq, \quad (1.45)$$

$$\lg f_{j^-} = \lg f_{\pm} + 0.00782(h_j - h_i)mq, \quad (1.46)$$

где h – гидратные числа; m – моляльная концентрация электролита; q – моляльный осмотический коэффициент. Для 1–2 хлоридов $i\text{Cl}_2$ –

$$2 \lg f_{i^{2+}} = 2 \lg f_{\pm} + 0.00782h_i mq + \lg[1 + 0.018(3 - h_i)m], \quad (1.47)$$

$$2 \lg f_{\text{Cl}^-} = \lg f_{\pm} - 0.00782h_i mq - \lg[1 + 0.018(3 - h_i)m]. \quad (1.48)$$

Найденные Р.Г. Бейтсом и Р.А. Робинсоном гидратные числа ряда ионов ($h_{\text{Cl}^-} = 0$, $h_{\text{F}^-} = 1.9$, $h_{\text{K}^+} = 1.9$, $h_{\text{Na}^+} = 3.5$, $h_{\text{Ca}^{2+}} = 12$) послужили основой для стандартов активностей индивидуальных ионов (табл. 1.3).

Таблица 1.3. Активность индивидуальных ионов в водных растворах NaCl, KCl, KF и CaCl₂ при 25°C, вычисленная на основе гидратационной теории Стокса–Робинсона [15]

Концентрация, моль/кг H ₂ O	Логарифм активности		Концентрация, моль/кг H ₂ O	Логарифм активности	
	катиона	аниона		катиона	аниона
	NaCl			KF	
0.01	-2.044	-2.045	0.01	-2.044	-2.044
0.1	-1.106	-1.112	0.1	-1.111	-1.111
0.5	-0.455	-0.441	0.5	-0.475	-0.475
1.0	-0.157	-0.208	1.0	-0.190	-0.190
2.0	0.180	0.072	2.0	0.119	0.119
	KCl			CaCl ₂	
0.01	-2.045	-2.045	0.01	-2.273	-1.768
0.1	-1.112	-1.115	0.1	-1.570	-0.842
0.5	-0.482	-0.496	0.5	-0.991	-0.177
1.0	-0.206	-0.232	1.0	-0.580	0.140
2.0	0.086	0.032			

В настоящее время трудно отдать предпочтение какой-либо системе стандартов активностей индивидуальных ионов. При рассмотрении результатов ионометрических измерений в цепях с переносом необходимо обращать внимание на возможность использования в разных работах различных систем стандартизации, поскольку это может быть причиной ложной несогласованности имеющихся данных.

При работе с ионоселективными электродами большое значение имеет знание области их применимости, которая определяется не только пределом чувствительности (областью линейной зависимости E от

$\lg a_i$), но и селективностью относительно других компонентов раствора. Приводимый в характеристиках электродов предел чувствительности относится к чистым растворам неассоциированных солей. Поэтому даже в случае умеренного комплексообразования реально измеряемая концентрация может быть на несколько порядков выше, чем в технических характеристиках электродов. Например, использование в морской воде медьселективного электрода, имеющего чувствительность $\sim 10^{-6}$ М, ограничено концентрациями $> 10^{-4}$ М, поскольку только 3–4% растворенной меди находится в форме свободных ионов. При недостаточной селективности электродов измеряемая величина E зависит от активности других ионов тем больше, чем меньше соответствующий коэффициент селективности.

Существует несколько способов определения коэффициентов селективности [5]. Один из них состоит в сравнении электродных потенциалов в чистых растворах разных электролитов. Проведя две калибровки измерительной цепи с i -селективным электродом в растворах, содержащих в одном случае ионы i , а в другом – ионы j , находят величины a_i и a_j , при которых электродвижущие силы E_1 и E_2 равны. Тогда, согласно (1.37), при $E_1 = E_2$

$$\frac{\vartheta}{z_i} \lg a_i = \frac{\vartheta}{z_j} \lg(\lambda_{ij} a_j), \quad (1.49)$$

откуда

$$\lambda_{ij} = \frac{a_i^{z_j/z_i}}{a_j}. \quad (1.50)$$

По другому способу определения коэффициентов селективности находят E_1 и E_2 при одинаковых активностях a_i и a_j . Тогда, обозначив $a = a_i = a_j$, получим расчетное выражение для λ_{ij} :

$$\lg \lambda_{ij} = \frac{z_j(E_j - E_i)}{\vartheta} + \left(\frac{z_j}{z_i} - 1 \right) \lg a. \quad (1.51)$$

Таблица 1.4. Определение коэффициентов селективности нитратного электрода в чистых растворах солей методом бионных потенциалов

Соль	С, М	Ионная сила	E, мВ	Активность, М		$\lambda_{\text{NO}_3, j}$
				расчет	измерение	
KNO ₃	0.1	0.1	293.6	0.0771	0.0771	
KCl	«	0.1	416.0	0.0771	0.00045	0.006
NaHCO ₃	«	0.1	477.4	0.0771	0.00002	0.00025
MgSO ₄	«	0.4	496.1	0.0233	0.00001	0.00032

Примеры определения коэффициентов селективности нитратного и аммонийного электродов методом бионных потенциалов приведены в табл. 1.4 и 1.5.

Таблица 1.5. Определение коэффициентов селективности аммонийного электрода в чистых растворах солей методом бионных потенциалов

Соль	С, М	Ионная сила	E, мВ	Активность, М		$\lambda_{\text{NH}_4^+,j}$
				расчет	измерение	
NH ₄ Cl	0.1	0.1	505.2	0.0771	0.0783	
KCl	«	0.1	464.0	0.0771	0.0145	0.188
NaCl	«	0.1	365.3	0.0771	0.00026	0.0033
MgCl ₂	«	0.3	310.3	0.0249	0.00003	0.0002
CaCl ₂	«	0.3	388.4	0.0249	0.00066	0.0042

1.3. ПРИМЕРЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАСТВОРЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

1.3.1. Физико-химическое состояние ртути (I) и ртути (II) в морской воде

Как одновалентная, так и двухвалентная ртуть образует очень прочные галогенидные комплексы [4]. По расчетным данным, в морской воде в форме хлоридных комплексов присутствует практически вся растворенная ртуть [8]. В данном разделе приведен пример применения потенциометрии с использованием редокс-электродов для экспериментального определения степени закомплексованности ртути (I) и ртути (II) морской воде [7].

Измерения проводились в электрохимических цепях, в которых использовались хлорсеребряный, платиновый и жидкометаллический ртутный электроды. В растворах, содержащих Cl⁻, Hg₂²⁺ + Hg²⁺ и Hg₂²⁺, электродные потенциалы

$$\varphi_{\text{AgCl, Ag}} = \varphi_{\text{Ag}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}, \quad (1.52)$$

$$\varphi_{\text{Pt(1)}} = \varphi_{\text{Pt(1)}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Hg}^{2+}}}{a_{\text{Hg}_2^{2+}}}, \quad (1.53)$$

$$\varphi_{\text{Pt(2)}} = \varphi_{\text{Pt(2)}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Hg}_2^{2+}}, \quad (1.54)$$

$$\varphi_{\text{Hg}} = \varphi_{\text{Hg}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Hg}_2^{2+}} \quad (1.55)$$

определялись соответствующими редокс-реакциями:



Концентрации Hg(I) и Hg(II) либо задавались введением определенных алиquot титрованных растворов соответствующих азотнокислых солей, либо определялись аналитически. В связи с образованием очень прочных хлоридных комплексов ртути (I) и ртути (II), константы устойчивости которых определены с недостаточной точностью, прямая калибровка измерительных цепей без переноса



была невозможна. Поэтому она проводилась косвенным путем по измеренным величинам E цепей с переносом



поскольку

$$E_{\text{Ц-1}} = E_{\text{Ц-3}} - E_{\text{Ц-4}} = E_{\text{Ц-1}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln(a_{\text{Hg}_2^{2+}} a_{\text{Cl}^-}^2), \quad (1.60)$$

$$E_{\text{Ц-2}} = E_{\text{Ц-3}} - E_{\text{Ц-5}} = E_{\text{Ц-2}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{\text{Hg}_2^{2+}}^2 a_{\text{Cl}^-}^2}{a_{\text{Hg}_2^{2+}}} \right). \quad (1.61)$$

Было проведено две серии экспериментов. В первой серии морская вода или 0.01 М растворы NaNO_3 насыщалась каломелью Hg_2Cl_2 (достижение равновесия сверху и снизу). После установления равновесия в цепи Ц-1 определялась величина термодинамического произведение растворимости каломели ($a_{\text{Hg}_2^{2+}} a_{\text{Cl}^-}^2$), а в цепях Ц-4 и Ц-3 измерялись активности ионов Hg_2^{2+} и Cl^- . Затем в отфильтрованные пробы вводились небольшие алиquotы титрованного раствора сулемы HgCl_2 и с ис-

пользованием цепи Ц-5 определялись параметры редокс-равновесия $\text{Hg}_2^{2+} - \text{Hg}^{2+}$.

Во второй серии опытов в растворы NaNO_3 и морскую воду с известной концентрацией Hg_2^{2+} (1–2 мкМ) помещали очищенную металлическую ртуть и изучали равновесие $\text{Hg}_2^{2+} - \text{Hg}^{2+}$, используя цепи с ртутным и платиновым электродами, после чего в те же растворы NaNO_3 и морскую воду (без металлической ртути) добавлялись небольшие аликвоты 0.01 М растворов $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ или HgCl_2 и измерялось редокс-равновесие $\text{Hg}_2^{2+} - \text{Hg}^{2+}$ с использованием цепи Ц-5.

Результаты экспериментов показали, что величина электродвижущей силы цепи Ц-1 в морской воде не зависит от pH, присутствия бромидов (до уровня природных концентраций) и растворенных карбонатов (рис. 1.1). Находящееся в (1.60) под знаком логарифма произведение $a_{\text{Hg}_2^{2+}} a_{\text{Cl}^-}^2 = L_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^0$ есть термодинамическое произведение растворимости каломели Hg_2Cl_2 , которое, по данным измерений, равно $10^{-17.82}$. Близкое значение $L_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^0 = 10^{-17.72}$ дали измерения, выполненные с использованием цепей с переносом Ц-3 и Ц-4 для определения активностей ионов Cl^- и Hg_2^{2+} . По измерениям в цепях без переноса и с переносом среднее значение термодинамического произведения растворимости Hg_2Cl_2 составило $10^{-17.77 \pm 0.05}$, что хорошо согласуется с имеющимися литературными данными ($L_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^0 = 10^{-17.88}$ [4]).

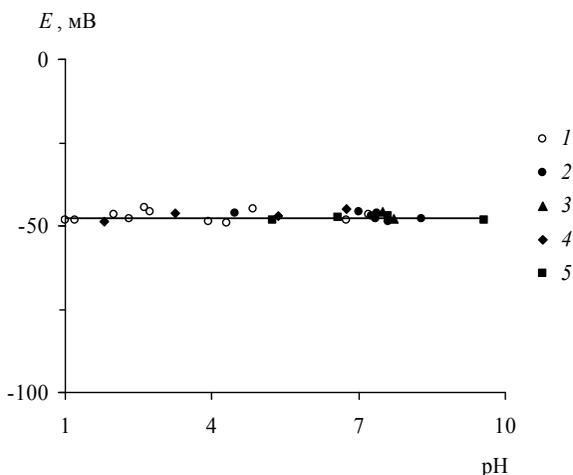


Рис. 1.1. Величина электродвижущей силы цепи Ц-1 в морской воде, насыщенной Hg_2Cl_2 , при разных значениях pH [7]

1 – 1 мМ раствор NaNO_3 , 2 – природная морская вода с соленостью 35%, 3 – искусственная морская вода с соленостью 35%, 4 – бескарбонатная искусственная морская вода с соленостью 35%, 5 – искусственная морская вода с соленостью 35% без бромидов

По величине $L_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^0$ и измеренной активности ионов Cl^- в нормальной морской воде ($a_{\text{Cl}^-} = 0.351$) была вычислена активность ионов Hg_2^{2+} , которая по измерениям в цепях без переноса Ц-1 и с переносом Ц-4 составила соответственно $1.23 \cdot 10^{-17}$ и $1.65 \cdot 10^{-17}$ М, в среднем $(1.45 \pm 0.21) \cdot 10^{-17}$ М. В опытах на морской воде с использованием цепей с переносом определялась общая концентрация $\text{Hg}(\text{I})$, что позволило оценить величину общего коэффициента активности Hg_2^{2+} :

$$f_{\text{Hg}_2^{2+}}^T = \frac{a_{\text{Hg}_2^{2+}}}{[\text{Hg}(\text{I})]}. \quad (1.62)$$

Среднее значение $f_{\text{Hg}_2^{2+}}^T = 1.80 \cdot 10^{-12}$ (табл. 1.6) указывает на чрезвычайно высокую степень закомплексованности одновалентной ртути в морской воде: если в соответствии с уравнением Дэвиса (1.16) принять величину коэффициента активности свободных ионов Hg_2^{2+} равной 0.223, их доля будет составлять $\sim 8 \cdot 10^{-12}$ общего количества растворенной ртути (I) в морской воде.

Таблица 1.6. Определение общего коэффициента активности Hg_2^{2+} в нормальной морской воде с соленостью 35‰ (цепь с переносом Ц-4) [7]

$a_{\text{Hg}_2^{2+}} \cdot 10^{17}$, М	a_{Cl^-} , М	$[\text{Hg}(\text{I})] \cdot 10^6$, М	$f_{\text{Hg}_2^{2+}}^T \cdot 10^{12}$
1.75	0.355	10.8	1.62
1.89	0.351	11.0	1.72
1.75	0.351	10.5	1.67
2.05	0.354	11.2	1.83
1.62	0.352	11.5	1.41
1.75	0.350	10.3	1.70
1.62	0.350	7.75	2.10
1.44	0.350	7.45	1.93
1.48	0.353	8.54	1.73
1.44	0.352	8.00	1.80
1.35	0.351	7.88	1.71
1.50	0.355	8.20	1.83
1.44	0.350	8.40	1.71
1.80	0.355	10.1	1.78
1.80	0.353	10.5	1.71
1.30	0.350	7.60	1.71
2.02	0.350	10.3	1.96
		Среднее	1.80

Для определения общего коэффициента активности ионов Hg^{2+} также использовали цепи с переносом (Ц-5) и без переноса (Ц-2). При расчете $f_{\text{Hg}^{2+}}^T$ среднее значение $\alpha_{\text{Hg}_2^{2+}}$ во всех пробах морской воды, насыщенных по каломели, принимали равным $1.45 \cdot 10^{-17}$ М. Из экспериментальных данных следует (табл. 1.7), что pH и общая концентрация растворенной ртути (I) не влияют на величину $f_{\text{Hg}^{2+}}^T$. Среднее по двум сериям измерений значение $f_{\text{Hg}^{2+}}^T = (5.25 \pm 0.29) \cdot 10^{-15}$ в 340 раз меньше $f_{\text{Hg}_2^{2+}}^T$, что указывает на еще большую степень закомплексованности двухвалентной ртути по сравнению с одновалентной.

Таблица 1.7. Определение общего коэффициента активности Hg^{2+} в нормальной морской воде с соленостью 35‰ (цепи без переноса Ц-2 и с переносом Ц-5) [7]

pH	[Hg(II)]·10 ³ , М	Цепь без переноса Ц-2		Цепь с переносом Ц-5	
		E, мВ	$f_{\text{Hg}^{2+}}^T \cdot 10^{15}$	E, мВ	$f_{\text{Hg}^{2+}}^T \cdot 10^{15}$
1.37	0.1	-65.6	6.00	327.0	5.90
1.81	1.4	-136.0	6.51	390.0	6.88
2.88	10.0	-179.9	4.91	444.5	6.92
3.95	1.0	-116.0	4.23	382.6	6.31
4.80	1.1	-125.0	5.43	388.0	7.07
4.92	1.0	-120.4	5.00	376.5	4.98
5.57	0.91	-118.7	5.15	378.2	5.85
5.72	0.67	-112.4	5.50	366.1	4.97
5.84	1.0	-120.1	4.95	378.6	5.40
5.88	1.0	-120.9	5.10	378.2	5.32
5.89	1.0	-118.2	4.47	378.5	4.77
6.30	0.1	-51.5	4.90	325.0	5.49
6.73	0.5	-95.1	3.80	356.0	4.51
6.92	0.2	-81.0	5.52	333.5	4.72
7.08	1.0	-119.1	4.76	379.1	5.51
7.72	1.0	-116.5	4.45	381.0	5.24
8.90	0.1	-61.2	5.10	323.0	5.10
8.95	10.0	-177.1	4.41	439.0	5.60
9.29	1.0	-117.5	4.48	375.3	4.76
		Среднее	5.54	Среднее	4.96

Экспериментальные данные о величинах общего коэффициента активности ($f_{\text{Hg}^{2+}}^T = 5.25 \cdot 10^{-15}$) и доли свободных ионов Hg^{2+} ($\alpha_{\text{Hg}^{2+}} = 2.35 \cdot 10^{-14}$) удовлетворительно согласуются с расчетными оценками [7] (соответственно $3.5 \cdot 10^{-15}$ и $1.5 \cdot 10^{-14}$), в которых учитывалось образование хлоридных, гидроксильных, бромидных, сульфатных, бикарбонатных и карбо-

натных комплексов. Аналогичные расчеты для Hg_2^{2+} не проводились из-за отсутствия надежных определений констант устойчивости комплексов с основными анионами морской воды. Вместе с тем известный факт образования очень прочных галогенидных комплексов Ag^+ и Cu^{2+} – близких химических аналогов Hg_2^{2+} – подтверждает вывод о нахождении практически всей растворенной ртути (I) в морской воде в форме хлоридных комплексов.

1.3.2. Степень закомплексованности ионов магния в морской воде

При определенных условиях ионометрические измерения позволяют оценить степень закомплексованности ионов в природных водах или их аналогах – многокомпонентных растворах электролитов идентичного состава. Существует два способа *приближенного* решения данной задачи. В первом из них измерительная электрохимическая цепь калибруется по активности исследуемого иона и при известной общей концентрации этого иона по измеренной в испытуемом растворе активности находится его общий коэффициент активности. Поскольку, согласно (1.8), доля свободных ионов α_i равна отношению величин общего коэффициента активности и коэффициента активности свободных ионов $\alpha_i = f_i^T / f_i^F$, определить степень закомплексованности β можно по экспериментальной величине f_i^T и расчетному теоретическому значению f_i^F :

$$\beta = 1 - \alpha = \frac{f_i^F - f_i^T}{f_i^F}. \quad (1.63)$$

Данный прием применим только в разбавленных растворах, где теоретический расчет f_i^F еще возможен с приемлемой точностью. В области умеренно концентрированных растворов электролитов, таких как, например, морская вода, неопределенность теоретических оценок f_i^F не позволяет использовать этот метод. Второй способ, обладающий несомненными преимуществами в части применимости к водам с минерализацией до 30–50 г/л, связан с использованием в качестве стандарта растворов, в которых химические взаимодействия между ионами отсутствуют или пренебрежимо малы, а ионная сила имеет то же значение, что и в испытуемом растворе. Тогда по измеренной величине электродвижущей силы определяется концентрация свободных ионов, а разность с общей концентрацией относится на счет комплексов. В обоих методах достоверность выводов зависит от того, насколько используемые стандартные растворы соответствуют условию отсутствия в них межйонных химических взаимодействий, проявляющихся в образовании ионных пар

и других, более прочных комплексов. Эта проблема отходит на второй план только в случае наличия в изучаемых растворах значительно более прочных комплексов, чем в стандартных растворах с постулируемым отсутствием химического взаимодействия между ионами.

Таблица 1.8. Определение доли свободных ионов магния в морской воде [26]

Раствор	Концентрация, М				E, мВ
	Na	K	Ca	Mg	
A	0.469	0.0097	0.0088	0.0248	-56.2
B	«	«	0.0088	0.0465	-51.2
C	«	«	0.0088	0.0496	-50.6
Морская вода	«	«	0.0102	0.0534	-50.9

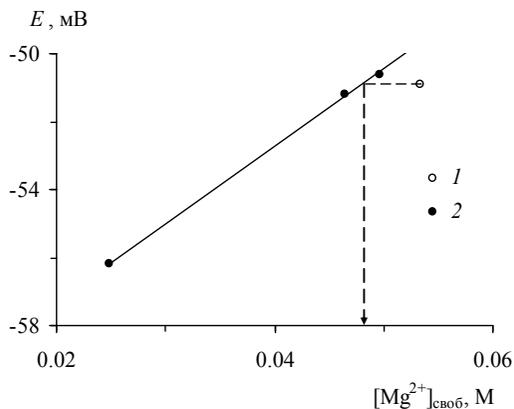


Рис. 1.2. Определение концентрации свободных ионов магния в морской воде [26]

1 – природная морская вода; 2 – растворы аналогичного морской воде состава, но с переменной концентрацией магния, заменой сульфатов на хлориды и при отсутствии карбонатов

Примером второго способа оценки степени закомплексованности может служить работа [26], в которой была определена степень закомплексованности магния в морской воде с использованием ионоселективного электрода, чувствительного к двухзарядным ионам ($Mg^{2+} + Ca^{2+}$). Предполагалось, что хлоридные комплексы магния отсутствуют, поэтому измерения проводились в природной морской воде и растворах аналогичного состава, но с переменной концентрацией магния, заменой сульфатов на хлориды и при отсутствии карбонатов. Измерения, приведенные в табл. 1.8, показали, что концентрация “свободных” ионов

Mg^{2+} в морской воде составляет около 48.0 мМ при его общей концентрации 53.4 мМ (рис. 1.2). Это соответствует присутствию ~87% магния в форме свободных ионов, что хорошо согласуется с расчетной оценкой [20] (также 87%) по химической модели морской воды.

1.3.3. Степень закомплексованности ионов фтора в морской воде

Если допущение о пренебрежимо малой роли хлоридных комплексов магния представляется вполне реалистичным, что позволяет использовать морскую воду без сульфатов и карбонатов в качестве эталона, в котором весь магний находится в форме свободных ионов, то во многих других случаях применимость описанной выше методики определения степени закомплексованности ионов обосновать крайне сложно и приходится использовать другие подходы. В качестве примера, показывающего возникающие при этом неопределенности, можно привести результаты ионометрического измерения степени закомплексованности фторидов в морской воде [10].

По имеющимся расчетным оценкам [12, 16, 18, 23], примерно половина фтора в морской воде входит в состав ионных пар с основными катионами (преимущественно магнием). Для определения степени закомплексованности фтора необходимо предварительно оценить величину коэффициента активности свободных ионов $f_{F^-}^F$, что можно сделать только приближенно, например, на основе электростатической теории коэффициентов активности неассоциированных электролитов Дебая–Хюккеля или приняв аргументированное допущение о пренебрежимо малой закомплексованности фторидов в растворах фонового электролита с ионной силой, соответствующей морской воде. При определении общего коэффициента активности $f_{F^-}^T$ электрохимические измерительные цепи калибруются по стандартным растворам, в которых активность свободных ионов F^- рассчитывается с привлечением допущений не термодинамического характера и поэтому тоже включает некоторую неопределенность. В силу указанных причин использование разных способов расчета $f_{F^-}^F$ и измерения $f_{F^-}^T$ может приводить к довольно существенным различиям оценок степени закомплексованности фтора.

В экспериментах использовалась электрохимическая цепь, состоящая из фторидного ионоселективного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения в насыщенном растворе KCl, калибровка которой проводилась в одном случае по сильно разбавленным растворам KF ($4 \cdot 10^{-5}$ – $4 \cdot 10^{-4}$ М), а в другом – по смешанным растворам KCl–KF с низ-

кой концентрацией фторидов ($2\text{--}4 \cdot 10^{-4}$ М) и общей молярной ионной силой $I = 0.715$, соответствующей таковой в нормальной морской воде. В первой серии экспериментов активность фторидов измерялась в морской воде с соленостью 5–35‰ и общей концентрацией фтора $1 \cdot 10^{-4}$ М; во второй серии опытов – в нормальной морской воде с общей концентрацией фтора $2\text{--}4 \cdot 10^{-4}$ М. Температура растворов во время измерений составляла 25°C . Вкладом диффузионного потенциала пренебрегали.

При калибровке измерительной электрохимической цепи в сильно разбавленных растворах KF расчетное значение $f_{\text{F}^-}^F$, вычисленное на основе теории Дебая–Хюккеля, слабо зависит от величины \dot{a} , которую можно принять равной 3.5 \AA [21]. Однако в морской воде с ионной силой ~ 0.7 зависимость $f_{\text{F}^-}^F$ от принятого значения \dot{a} усиливается, что приводит к значимым расхождениям при определении α_{F^-} . Общая точка зрения в отношении размеров ионов в водных растворах отсутствует. Одни авторы считают возможным использовать величины кристаллографических радиусов ионов, другие предлагают использовать размеры гидратированных ионов, не имея, однако, достаточно объективных способов их расчета. В связи с этим величину \dot{a} чаще всего находят методом подбора по критерию наилучшего согласия экспериментальных данных о коэффициентах активности с вычисленными по теоретическим уравнениям значениями. Так, согласно [21], параметр \dot{a} для фтора находится в диапазоне от 3.3 до 5.3 \AA при рекомендуемом значении 3.5 \AA . Еще большее значение $\dot{a} = 8.2 \text{ \AA}$ следует из модели гидратации, в которой радиус гидратированного иона принимается равным сумме его кристаллографического радиуса и диаметра гидратной молекулы воды.

Проведя калибровку измерительной цепи по разбавленным растворам KF, можно с точностью до разности величин диффузионных потенциалов измерить активность фторидов в морской воде. Однако в дальнейшем при определении доли свободных ионов по (1.8) неопределенность оценок значительно возрастает в силу отсутствия достаточно строгого способа расчета коэффициентов активности свободных ионов в области высоких ионных сил (все неопределенности, связанные с выбором значения \dot{a}_{F^-} , отражаются в конечном счете на величине α_{F^-}).

Для морской воды с соленостью 35‰ ($I \approx 0.7$) расхождение величин коэффициентов активности свободных ионов, вычисленных по уравнению Дебая–Хюккеля второго приближения при разных значениях параметра \dot{a} , изменяющихся от 3.3 до 8.2 \AA , достигает 20% (табл. 1.9). Расчеты по полуэмпирическим уравнениям Дэвиса и Мейтеса приводят к значениям $f_{\text{F}^-}^F$ в морской воде, равным соответственно 0.687 и 0.892 и различающимся между собой более чем на 20%. Среднее значение $f_{\text{F}^-}^F$ для всего диапазона расчетных величин составляет 0.717 ± 0.110 , что соответствует неопределенности вычисления $\alpha_{\text{F}^-} \pm 15\%$.

Таблица 1.9. Расчет доли свободных ионов фтора по данным ионометрических измерений в морской воде с общей концентрацией фторидов 0.1 мМ при использовании разных способов оценки $f_{F^-}^F$ [10]

Соленость морской воды, ‰	Измеренная величина активности ионов фтора a_{F^-} , мкМ	Расчетное значение доли свободных ионов α_{F^-} при разных способах оценки $f_{F^-}^F$												
		расчет $f_{F^-}^F$ по уравнению (1.14) теории Дебая–Хюккеля второго приближения						расчет $f_{F^-}^F$ по полуэмпирическим уравнениям теории Дебая–Хюккеля третьего приближения						расчет $f_{F^-}^F$ по среднесолевному методу (1.44)
		$\dot{a} = 3.3 \text{ \AA}$		$\dot{a} = 5.3 \text{ \AA}$		$\dot{a} = 8.2 \text{ \AA}$		Девиса (1.16)		Мейгеса*				
		α_{F^-}	$f_{F^-}^F$	α_{F^-}	$f_{F^-}^F$	α_{F^-}	$f_{F^-}^F$	α_{F^-}	$f_{F^-}^F$	α_{F^-}	$f_{F^-}^F$	α_{F^-}	$f_{F^-}^F$	
5	59.3	0.758	0.782	0.787	0.754	0.818	0.725	0.771	0.769	0.813	0.729	0.780	0.760	
10	52.6	0.702	0.750	0.744	0.707	0.788	0.668	0.728	0.723	0.800	0.658	0.736	0.715	
15	48.9	0.667	0.733	0.719	0.681	0.771	0.635	0.706	0.693	0.806	0.607	0.712	0.687	
20	46.3	0.643	0.720	0.702	0.660	0.759	0.610	0.695	0.666	0.820	0.564	0.698	0.663	
25	44.5	0.624	0.714	0.689	0.647	0.751	0.593	0.689	0.647	0.840	0.530	0.692	0.644	
30	43.2	0.609	0.710	0.678	0.637	0.744	0.581	0.687	0.630	0.864	0.500	0.686	0.630	
35	42.0	0.597	0.703	0.670	0.627	0.739	0.568	0.687	0.611	0.892	0.471	0.683	0.614	

Примечание: * $\lg f_i^{el} = -\frac{Az_i^2\sqrt{I}}{1+1.5\sqrt{I}} + 0.2z_i^2I$.

Трудности, связанные с теоретическим расчетом коэффициентов активности свободных ионов в растворах электролитов умеренных и высоких концентраций, способствовали поиску иных способов нахождения f_{F}^{F} . Р.М. Гаррелс [19] рекомендовал для расчета f_i^{F} среднесолевого метод, основанный на допущении Мак-Иннеса (1.44). В 0.7 моляльных растворах KF и KCl среднеионные коэффициенты активности $f_{\pm\text{KF}}$ и $f_{\pm\text{KCl}}$ равны соответственно 0.654 и 0.626 [9], что приводит к величине $f_{\text{F}}^{\text{F}} = 0.683$, которая довольно близко соответствует расчетному значению по уравнению Дэвиса.

Из данных табл. 1.9 следует, что в морской воде с соленостью 5–35‰ диапазон различий α_{F^-} при разных способах оценки $f_{\text{F}^-}^{\text{F}}$ составляет 7–33%, увеличиваясь с ростом солености.

Во второй серии экспериментов в качестве стандартных растворов использовались смешанные растворы KCl–KF с ионной силой $I = 0.715$, соответствующей таковой в морской воде с соленостью 35‰, и концентрацией фтора $2\text{--}4 \cdot 10^{-4}$ М. Поскольку термодинамическая константа устойчивости ионных пар KF^0 невелика ($K_{\text{KF}^0}^0 = 0.16$) и значительно меньше констант устойчивости фторидных комплексов к натрию, кальцию и магнию [2], закомплексованность фтора в 0.7 М растворах KCl–KF не превышает 5% и представляется вполне оправданным допущение о присутствии фторидов в этих растворах в свободном состоянии. Растворы KCl–KF в разных пропорциях смешивались с нормальной морской водой, содержащей такое же количество ($2 \cdot 10^{-4}$, $3 \cdot 10^{-4}$ или $4 \cdot 10^{-4}$ М) фтора, после чего в них измерялась электродвижущая сила (табл. 1.10).

При сделанном допущении об отсутствии ассоциации фторидов в растворах KCl–KF величина электродвижущей силы измерительной цепи для этих растворов и их смесей с морской водой описывается соответственно уравнениями

$$E_{\text{KF(KCl)}} = E_0 + \varphi_d - k \lg([\Sigma\text{F}^-] f_{\text{F}^-}^{\text{F}}) \quad (1.64)$$

и

$$E_{\text{KF(KCl-SW)}} = E_0 + \varphi_d - k \lg([\Sigma\text{F}^-] \alpha_{\text{F}^-} f_{\text{F}^-}^{\text{F}}), \quad (1.65)$$

где E_0 – электродвижущая сила измерительной цепи при $\alpha_{\text{F}^-} = 1$. Если пренебречь различиями в величинах диффузионных потенциалов на границах насыщенного раствора KCl с 0.7 М растворами KCl–KF и морской водой, что подтверждается расчетами φ_d по уравнению Гендерсона (1.41), из (1.64) и (1.65) следует выражение для доли свободных ионов фтора в морской воде:

$$\lg \alpha_{\text{F}^-} = \frac{E_{\text{KF(KCl)}} - E_{\text{KF(KCl-SW)}}}{k}, \quad (1.66)$$

где коэффициент $k = 56.3$ соответствует углу наклона калибровочной зависимости (1.64).

Таблица 1.10. Расчет доли свободных ионов фтора по данным ионометрических измерений в смесях растворов $KCl-KF$ с нормальной морской водой, имеющих одинаковую ионную силу и концентрацию фторидов [10]

Доля морской воды в смеси	$[\Sigma F^-]$, мМ	E , мВ	α_{F^-}
0.2	0.2	-323.6	0.802
0.4	«	-319.1	0.667
0.6	«	-315.2	0.569
0.8	«	-311.7	0.493
1.0	«	-308.7	0.436
0.2	0.3	-333.3	0.789
0.4	«	-328.6	0.651
0.6	«	-324.8	0.557
0.8	«	-321.2	0.481
1.0	«	-317.9	0.420
0.2	0.4	-340.0	0.786
0.4	«	-335.5	0.654
0.6	«	-331.2	0.548
0.8	«	-327.5	0.471
1.0	«	-324.0	0.408

Обработка экспериментальных данных по уравнению (1.66) показала (рис. 1.3), что наблюдается близкое соответствие доли свободных ионов в трех сериях экспериментов с содержанием фтора 0.2, 0.3 и 0.4 мМ, которая нелинейно уменьшается от 0.792 ± 0.009 при доле морской воды в смеси 20% до 0.421 ± 0.014 в морской воде с соленостью 35%.

Таким образом, два метода ионометрического определения степени закомплексованности фторидов в морской воде приводят к заметно различающимся результатам. Первый метод, в котором используются значения коэффициентов активности свободных ионов, вычисленные на основе электростатической теории растворов сильных электролитов Дебая–Хюккеля, приводит к меньшей степени закомплексованности фтора в морской воде ($\alpha_{F^-} = 0.47-0.70$). Второй метод дает более высокую степень закомплексованности ($\alpha_{F^-} = 0.42$), и эта величина представляется наиболее предпочтительной, поскольку указанный способ основан на вполне реалистичном и подтвержденном другими данными допущении о пренебрежимо малой ассоциированности ионов F^- в 0.7 М растворе KCl .

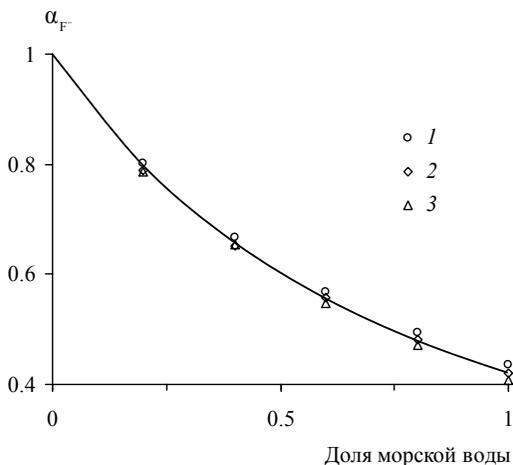


Рис. 1.3. Изменение доли свободных ионов фтора в смесях растворов KCl–KF с нормальной морской водой, имеющих одинаковую ионную силу и концентрацию фторидов [10]

1–3 – соответственно 0.2, 0.3 и 0.4 ммоль F/л

1.3.4. Константы диссоциации сероводородной и фтористоводородной кислот в морской воде

Потенциометрические измерения с использованием стеклянного водородного электрода являются одним из основных способов определения констант диссоциации слабых кислот и оснований. Использование в паре со стеклянным электродом ионоселективных электродов, чувствительных к анионам, позволяет существенно упростить расчетную часть определений. Ниже приведены два примера определения констант диссоциации сероводородной и фтористоводородной кислот в морской воде.

Диссоциация сероводородной кислоты в морской воде. Сероводород является слабой двухосновной кислотой, которая диссоциирует в водных растворах по схеме



В растворах постоянного состава равновесные концентрации продуктов диссоциации сероводородной кислоты однозначно определяются величиной pH и значениями концентрационных констант первой и второй степеней диссоциации:

$$K_1^* = \frac{a_{\text{H}^+} [\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}, \quad (1.69)$$

$$K_2^* = \frac{a_{\text{H}^+} [\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]}. \quad (1.70)$$

При $\text{pH} \ll 11$ вкладом S^{2-} в суммарную концентрацию сульфидной серы можно пренебречь, что позволяет записать

$$[\Sigma\text{S}^{2-}] = [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}] = \frac{a_{\text{H}^+} [\text{S}^{2-}] (K_1^* + a_{\text{H}^+})}{K_1^* K_2^*}. \quad (1.71)$$

В морской воде определенной солености электродвижущая сила цепи с переносом, включающей сульфидселективный электрод, пропорциональна логарифму активности (концентрации) ионов S^{2-} :

$$E = E_0 - \vartheta_{\text{S}^{2-}} \lg a_{\text{S}^{2-}} = E_0 - \vartheta_{\text{S}^{2-}} \lg([\text{S}^{2-}] f_{\text{S}^{2-}}^T), \quad (1.72)$$

где $\vartheta_{\text{S}^{2-}}$ – угловой коэффициент сульфидселективного электрода, равный при 25°C 29.6 мВ. Из (1.71) и (1.72) следует выражение для зависимости электродвижущей силы от pH морской воды с постоянной концентрацией растворенной сульфидной серы:

$$E = \text{const} + \vartheta_{\text{S}^{2-}} \lg(K_1^* + a_{\text{H}^+}) a_{\text{H}^+}, \quad (1.73)$$

где $\text{const} = E_0 - \vartheta_{\text{S}^{2-}} (\lg[\Sigma\text{S}^{2-}] + \lg f_{\text{S}^{2-}}^T + \lg(K_1^* K_2^*))$. При условии, что $a_{\text{H}^+} \gg K_1^*$,

$$E = \text{const} - 2\vartheta_{\text{S}^{2-}} \text{pH}. \quad (1.74)$$

При $a_{\text{H}^+} \ll K_1^*$

$$E = \text{const} + \vartheta_{\text{S}^{2-}} \lg K_1^* - \vartheta_{\text{S}^{2-}} \text{pH}. \quad (1.75)$$

Выражения (1.74) и (1.75) представляют собой уравнения касательных к линии потенциометрического титрования, проведенных вдали от области перегиба кривой. Для точки пересечения касательных, соответствующей определенному значению pH^* ,

$$\text{pH}^* = -\lg K_1^*. \quad (1.76)$$

На рис. 1.4 приведена типичная кривая потенциометрического титрования сероводородной кислоты в морской воде 0.7 М раствором HCl и показан графический способ определения величины $\lg K_1^*$ [11].

Диссоциация фтористоводородной кислоты в морской воде. Водные растворы фтористого водорода являются кислотой средней силы, и в морской воде фториды присутствуют в ионизированной форме (свободные ионы F^- и ионные пары с катионами основного солевого состава).

ва). Вместе с тем взаимодействие океанских аэрозолей с присутствующим в атмосфере SO_2 может приводить к существенному снижению pH и образованию летучих недиссоциированных молекул HF^0 .

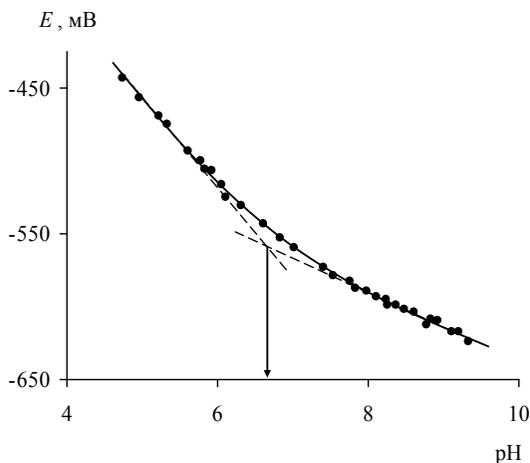


Рис. 1.4. Кривая потенциметрического титрования сероводородной кислоты в морской воде 0.7 М раствором HCl [11]

Фторидный ионоселективный электрод с мембраной из LaF_3 представляет собой идеальный инструмент для определения константы диссоциации фтористоводородной кислоты, поскольку обладает высокой чувствительностью к ионам F^- и при $\text{pH} < 8$ мешающее влияние других ионов практически отсутствует. При $\text{pH} < 4$ общая концентрация фтора $[\Sigma\text{F}]$ складывается из суммарной концентрации ионизированных фторидов $[\Sigma\text{F}^-]$ и недиссоциированных молекул $[\text{HF}^0]$:

$$[\Sigma\text{F}] = [\Sigma\text{F}^-] + [\text{HF}^0]. \quad (1.77)$$

Используя выражение для концентрационной константы диссоциации фтористоводородной кислоты

$$K_{\text{HF}}^* = \frac{a_{\text{H}^+} [\Sigma\text{F}^-]}{[\text{HF}^0]}, \quad (1.78)$$

из (1.77) получим

$$[\Sigma\text{F}] = \frac{[\Sigma\text{F}^-](K_{\text{HF}}^* + a_{\text{H}^+})}{K_{\text{HF}}^*} = \frac{a_{\text{F}^-}(K_{\text{HF}}^* + a_{\text{H}^+})}{f_{\text{F}^-}^T K_{\text{HF}}^*} \quad (1.79)$$

и затем

$$\lg a_{F^-} = const - \lg(K_{HF}^* + a_{H^+}), \quad (1.80)$$

где $const = \lg[\Sigma F] + \lg f_{F^-}^T + \lg K_{HF}^*$.

Из (1.80) следует, что при $a_{H^+} \gg K_{HF}^*$

$$\lg a_{F^-} = const + pH, \quad (1.81)$$

тогда как при $a_{H^+} \ll K_{HF}^*$

$$\lg a_{F^-} = const - \lg K_{HF}^*. \quad (1.82)$$

Приведенная на рис. 1.5 кривая титрования нормальной морской воды кислой морской водой с той же концентрацией фторидов, в которой 0.1 М NaCl был заменен на эквивалентное количество HCl, иллюстрирует разделение зависимости $\lg a_{F^-}$ от pH на два линейных участка, соответствующих уравнениям (1.81) и (1.82). Как и в случае потенциометрического титрования растворенного в морской воде сероводорода, величина pH в точке пересечения прямых линий соответствует отрицательному логарифму K_{HF}^* :

$$pH^* = -\lg K_{HF}^*. \quad (1.83)$$

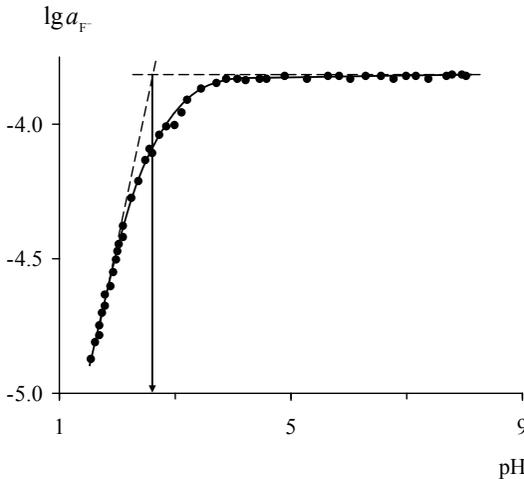


Рис. 1.5. Зависимость активности ионов фтора в морской воде от величины pH [6]

Определенный в работе [6] изложенным способом $\lg K_{HF}^*$ в морской воде с соленостью 35‰ при 20°C имел величину -2.600 ± 0.025 , что прекрасно согласуется с данными, полученными другими методами: -2.595 ± 0.05 при 20°C [24] и -2.614 ± 0.004 при 25°C [17].

1.4. ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 1

1. *Вознесенская И.Е.* Расширенные таблицы коэффициентов активности и осмотических коэффициентов растворов электролитов // Вопросы физической химии растворов электролитов. Л.: Химия, 1968. С. 172–201.
2. *Волков Г.А., Соломин Г.А.* Оценка значений констант устойчивости комплексных соединений в связи с вопросами миграции элементов в подземных водах // Гидрогеология и инженерная геология. Экспресс-информация. 1983. Вып. 3. С. 1–24.
3. *Гуггенгейм Э.А.* Современная термодинамика, изложенная по методу У.Гиббса. Л.–М.: Госхимиздат, 1941. 188 с.
4. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 447 с.
5. *Никольский Б.П., Матерова Е.А.* Ионоселективные электроды. М.: Химия, 1980. 239 с.
6. *Покровский О.С., Савенко В.С.* Определение константы диссоциации фтористоводородной кислоты в морской воде с помощью фторидного ионоселективного электрода // Океанология. 1993. Т. 33. № 1. С. 149–152.
7. *Покровский О.С., Савенко В.С.* Потенциометрическое исследование физико-химического состояния ртути в морской воде // Геохимия. 1994. № 12. С. 1745–1754.
8. *Попов Н.И., Федоров К.Н., Орлов В.М.* Морская вода. Справочное руководство. М.: Наука, 1979. 327 с.
9. *Робинсон Р., Стокс Р.* Растворы электролитов. М.: ИЛ, 1963. 646 с.
10. *Савенко А.В., Савенко В.С.* Степень закомплексованности фтора в морской воде // Океанология. 2010. Т. 50. № 5 (в печати).
11. *Савенко В.С.* О диссоциации сероводорода в морской воде // Океанология. 1976. Т. 16. № 4. С. 608–614.
12. *Савенко В.С.* Теоретический анализ ионных равновесий в природных водах // Водные ресурсы. 1981. № 2. С. 120–133.
13. *Савенко В.С.* Введение в ионометрию природных вод. Л.: Гидрометеоиздат, 1986. 77 с.
14. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство / Под ред. акад. Б.П. Никольского. 2-е изд. Л.: Химия, 1987. 880 с.
15. *Bates R.G., Robinson R.A.* An approach to conventional scale of ionic activity for standardization of ion-selective electrodes // Pure and Appl. Chem. 1974. V. 37. № 4. P. 575–577.
16. *Brewer P.G., Spencer D.W., Wilkness P.E.* Anomalous fluoride concentration in the North Atlantic Ocean // Deep-Sea Res. 1970. V. 17. № 1. P. 1–7.

17. *Culberson C., Pytkowicz R.M., Hawley G.E.* Seawater alkalinity determination by the pH method // *J. Marine Res.* 1970. V. 28. № 1. P. 15–24.
18. *Elgquist B.* Determination of the stability constants of MgF^+ and CaF^+ using a fluoride ion selective electrode // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1970. V. 32. № 8. P. 937–944.
19. *Garrels R.M.* Ion-selective electrodes and individual ion activity coefficients // *Glass electrodes for hydrogen and other cations.* N.Y.: Marcel Dekker Inc., 1967. P. 344–361.
20. *Garrels R.M., Thompson M.* Chemical model for seawater at 25°C and one atmosphere total pressure // *Amer. J. Sci.* 1962. V. 260. № 1. P. 57–66.
21. *Kielland J.* Individual activity coefficients of ions in aqueous solutions // *J. Amer. Chem. Soc.* 1937. V. 59. № 9. P. 1675–1678.
22. *MacInnes D.A.* The activities of the ions of strong electrolytes // *J. Amer. Chem. Soc.* 1919. V. 41. № 7. P. 1086–1092.
23. *Miller G.R., Kester D.R.* Sodium fluoride ion-pairs in seawater // *Marine Chem.* 1976. V. 4. № 1. P. 67–82.
24. *Perez F.F., Fraga F.* Association constant of fluoride and hydrogen ions in seawater // *Marine Chem.* 1987. V. 21. № 2. P. 161–168.
25. *Stokes R.H., Robinson R.A.* Ionic hydration and activity in electrolyte solutions // *J. Amer. Chem. Soc.* 1948. V. 70. № 5. P. 1870–1878.
26. *Thompson M.* Magnesium in seawater: An electrode measurement // *Science.* 1966. V. 153. № 3738. P. 866–867.

Глава 2

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И РАСТВОРЕНИЕ МИНЕРАЛОВ

Процессы растворения и кристаллизации минералов представляют собой два прямо противоположных результата геохимических и био-геохимических процессов, связанных с мобилизацией и иммобилизацией химических элементов. Устойчивость минералов определяется величиной насыщения водной среды по соответствующим твердым фазам, зависящей как от температуры, так и в первую очередь от состава природных вод, обладающего большим разнообразием. В силу ограниченности информации о термодинамических свойствах минералов (особенно тонкодисперсных и коллоидных разновидностей) и формах нахождения растворенных веществ, расчетные методы определения степени насыщения не всегда приводят к правильным выводам и во многих случаях решающее значение приобретают экспериментальные данные о растворимости минеральных фаз.

Область протекания низкотемпературных геохимических процессов характеризуется широким распространением неравновесных состояний, относящихся в том числе к минеральным фазам. Активно используемые в настоящее время методы термодинамического моделирования ограничены рассмотрением равновесных состояний, в результате чего необходимые сведения о скоростях процессов минералообразования получены в подавляющем большинстве случаев в результате экспериментальных исследований.

Как показывает опыт, кристаллизация и растворение минералов редко осуществляются без прямого или косвенного участия живых организмов. При этом в некоторых случаях возникают ситуации, противоречащие на первый взгляд фундаментальным законам физической химии. Например, благодаря концентрированию организмами различных веществ, в водной среде могут возникать локальные микрообъемы, находящиеся в состоянии пересыщения по той или иной твердой фазе, из которых возможна ее кристаллизация при состоянии недосыщения водной среды в целом. Вероятность сохранения (накопления) образовавшейся таким образом твердой фазы контролируется соотношением скоростей ее образования и растворения, поэтому изучение кинетики процессов кристаллизации–растворения является одной из важнейших задач экспериментальных исследований.

2.1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

В состоянии термодинамического равновесия химический потенциал твердой фазы равен сумме химических потенциалов компонентов раствора – продуктов реакции растворения. Например, для гетерогенной системы, состоящей из твердой фазы A_mX_n и раствора, содержащего продукты растворения A и X :

$$A_mX_n = mA + nX, \quad (2.1)$$

условием равновесия является равенство

$$m\mu_A + n\mu_X = \mu_{A_mX_n}, \quad (2.2)$$

где μ_i – химический потенциал компонента i ($i = A, X, A_mX_n$), связанный с активностью (a_i), концентрацией ($[i]$), коэффициентом активности (f_i) и стандартным химическим потенциалом (μ_i^0) данного компонента соотношением [23]

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln([i]f_i). \quad (2.3)$$

Для твердых фаз постоянного состава $a_i = 1$, $\mu_i = \mu_i^0$ и термодинамическая константа равновесия K_r^0 реакции (2.1), называемая произведением растворимости данной твердой фазы ($L_{A_mX_n}^0$), равна

$$K_r^0 = L_{A_mX_n}^0 = a_A^m a_X^n, \quad (2.4)$$

причем

$$K_r^0 = \exp\left(-\frac{m\mu_A^0 + n\mu_X^0 - \mu_{A_mX_n}^0}{RT}\right). \quad (2.5)$$

Степень насыщения Ω раствора по твердой фазе A_mX_n определяется как отношение произведения активностей растворенных компонентов, взятых в степенях их стехиометрических коэффициентов, к величине термодинамического произведения растворимости:

$$\Omega_{A_mX_n} = \left(\frac{a_A^m a_X^n}{L_{A_mX_n}^0}\right). \quad (2.6)$$

При $\Omega = 1$ раствор насыщен и находится в равновесии с твердой фазой. При $\Omega < 1$ раствор недосыщен в отношении твердой фазы, которая в этих условиях растворяется. При $\Omega > 1$ раствор, напротив, находится в состоянии пересыщения, что является необходимым, но вместе с тем еще не достаточным условием осаждения соответствующей твердой фазы.

Даже в сильно пересыщенных растворах твердая фаза может не образовываться в течение длительного времени. Кинетическую устойчивость пересыщенных растворов характеризуют два параметра: индукционный период τ и величина предельного пересыщения $\Omega_{\text{пред}}$. Индукционный период представляет собой интервал времени между возникновением состояния пересыщения и началом массовой кристаллизации твердой фазы. Величина предельного пересыщения соответствует такому значению Ω раствора, при котором сразу же начинается массовая кристаллизация твердой фазы.

Индукционный период увеличивается с уменьшением степени пересыщения и стремится к бесконечности при $\Omega \rightarrow 1$, что вытекает из полимеризационной теории роста кристаллов Христиансена–Нильсена

$$\lg \tau = A - n \lg \Omega \quad (2.7)$$

и термодинамической теории зародышеобразования Фольмера–Чепелевского

$$\lg \tau = P + Q \lg^2 \Omega, \quad (2.8)$$

где A , n , P и Q – постоянные величины при определенной температуре для данного вещества и раствора данного состава, причем величина n соответствует кинетическому порядку реакции кристаллизации.

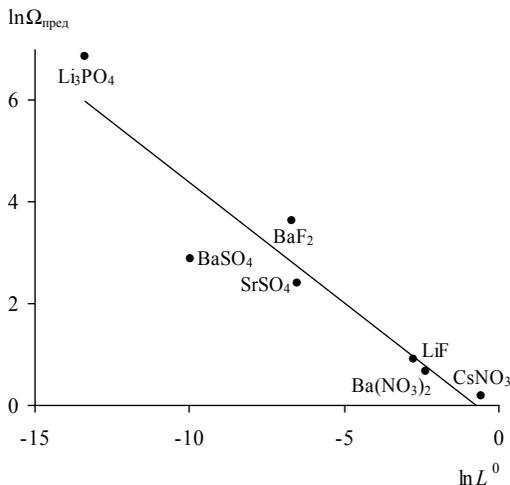


Рис. 2.1. Зависимость между величиной предельного пересыщения $\Omega_{\text{пред}}$ и произведением растворимости L^0 твердых фаз [33]

Величина предельного пересыщения, как правило, тем больше, чем меньше произведение растворимости твердой фазы [33]. Эта эмпиричес-

кая закономерность (рис. 2.1) указывает на возможность длительного существования сильно пересыщенных растворов наиболее труднорастворимых фаз.

В присутствии достаточно больших количеств центров кристаллизации, которыми могут быть частицы неорганических и органических веществ, продолжительность индукционных периодов снижается. Поэтому кинетические параметры кристаллизации, определенные в гомогенных растворах, соответствуют их максимальным значениям, и это необходимо иметь в виду при использовании экспериментальных данных для анализа процессов природного низкотемпературного минералообразования.

При взаимодействии минералов с недосыщенными растворами происходит их растворение. Согласно пленочной теории Щукарева–Нернста–Льюиса–Уитмена, раствор, находящийся непосредственно у границы раздела, насыщен в отношении данной твердой фазы, и скорость ее растворения контролируется скоростью диффузии растворенного вещества из насыщенного пограничного слоя в основной объем раствора:

$$\frac{dm_i}{dt} = -k\omega([i]_{\text{насыщ}} - [i]), \quad (2.9)$$

где m_i – масса твердой фазы i ; t – время; k – коэффициент массопереноса; ω – площадь поверхности твердой фазы; $[i]_{\text{насыщ}}$ и $[i]$ – соответственно концентрации твердой фазы в насыщенном растворе и растворе, в котором происходит ее растворение в данный момент времени. Коэффициент массопереноса отражает наличие сопротивления среды при растворении твердой фазы; его физическая интерпретация зависит от принятой модели строения границы раздела между твердой фазой и раствором и самого процесса растворения. Учитывая то, что движущей силой процесса растворения является градиент концентрации (активности) растворенного вещества вблизи поверхности твердой фазы, обычно k определяют как отношение коэффициента диффузии твердой фазы в пограничном слое раствора (D_i) к эффективной толщине последнего (δ):

$$k = \frac{D_i}{\delta}. \quad (2.10)$$

Величину δ находят из экспериментальных данных, приняв то или иное значение D_i (как правило, считается, что D_i соответствует коэффициентам молекулярной диффузии веществ в растворах). Некоторые теории межфазного массопереноса, например, теория пограничного диффузионного слоя В.Г. Левича [14] или теория обновляющейся поверхности Данквертца [12], позволяют определять величину k расчетным путем,

но точность таких оценок невелика и предпочтение остается за экспериментальными данными.

Кинетика конгруэнтного и инконгруэнтного растворения минералов существенно различается. В первом случае при неизменных температурных и гидродинамических параметрах жидкой среды можно с хорошим приближением считать k постоянной величиной; во втором необходимо учитывать изменение k , вызванное образованием на поверхности исходного минерала вторичной твердой фазы. Например, Р.Волласт и Л.Чоу [64] для простой модели инконгруэнтного растворения минерала AB , идущего с переходом в раствор компонента B и образованием поверхностного слоя вторичной твердой фазы A ($AB_{\text{тв}} = A_{\text{тв}} + B_{\text{р-р}}$), использовали кинетическое уравнение, содержащее толщину слоя твердой фазы A (l) как функцию количества перешедшего в раствор компонента B (m_B):

$$\frac{dm_B}{dt} = D_B \frac{[B]_0 - [B]_s}{l} = D_B \frac{[B]_0 - [B]_s}{\alpha m_B}, \quad (2.11)$$

где D_B – коэффициент диффузии B в слое вторичной твердой фазы A ; $[B]_0$ и $[B]_s$ – концентрации B в растворе в начальный момент времени и на границе раздела твердых фаз AB и A ; $l = \alpha m_B$, α – коэффициент пропорциональности при переходе от массы перешедшего в раствор компонента B к толщине слоя вторичной твердой фазы A .

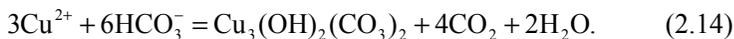
2.2. МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И РАСТВОРЕНИЯ МИНЕРАЛОВ

Экспериментальное изучение процессов кристаллизации и растворения минералов, обладающих высокой либо относительно высокой растворимостью, как правило, не связано с серьезными техническими трудностями. Вместе с тем в экспериментах по изучению взаимодействия труднорастворимых минералов с водными растворами равновесный состав последних часто достигается при крайне небольшом *изменении масс* (не концентраций!) растворенных компонентов, которое указывает на то, что только поверхностные слои твердой фазы толщиной $<0.0n$ мкм находятся в равновесии с раствором. Это происходит, когда основная масса исходного минерала остается в кинетической изоляции благодаря образованию при инконгруэнтном растворении защитного слоя вторичного стабильного минерала и низкой скорости диффузии реагирующих веществ в твердой фазе.

Отсутствие равновесия между раствором и всем объемом твердой фазы не является непреодолимым препятствием для экспериментального изучения процессов низкотемпературного минералообразования, поскольку кинетически изолированная часть исследуемых систем может быть просто исключена из рассмотрения. В то же время это вызывает необходимость учитывать наличие ограничений в применении некоторых широко распространенных методов идентификации минералов. Так, если в опытах используется гранулометрическая фракция исходного минерала с размером 10 мкм, а в равновесии с раствором находится только поверхностный слой толщиной 0.01 мкм, доля новообразованной фазы будет менее 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.

В связи с трудностью идентификации малых количеств твердых фаз в опытах по изучению процессов низкотемпературного минералообразования весьма полезными могут оказаться косвенные методы, в частности метод добавок, заключающийся в определении стехиометрии изменения состава растворов при внесении разных количеств твердых или жидких реагентов.

Например, чтобы выяснить, какой из труднорастворимых минералов меди – атакамит $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2$, малахит $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ или азурит $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ – образуется в морской воде при введении Cu^{2+} , необходимо сопоставить наблюдаемые изменения концентраций растворенных компонентов со стехиометрией соответствующих реакций:



В случае образования малахита и азурита осаждение 1 г-моль Cu^{2+} должно сопровождаться снижением карбонатной щелочности на 2 г-экв, при образовании атакамита – на 1.5 г-экв. Эксперименты [43], в которых к морской воде добавлялись небольшие, точно измеренные аликвоты 0.5 М раствора CuCl_2 , показали, что изменение щелочности в 1.5 раза превышало разность исходной и конечной концентраций растворенной меди (т.е. количество Cu^{2+} , пошедшей на образование твердой фазы) и соответствовало реакции осаждения атакамита (рис. 2.2).

Другой пример приведен на рис. 2.3, где показана связь между удалением из раствора Fe^{2+} и поступлением в него Mn^{2+} при взаимодействии нестехиометрического оксигидроксида марганца (IV) с растворен-

ным двухвалентным железом в кислой среде ($\text{pH} < 4$) [56], соответствующая стехиометрии реакции

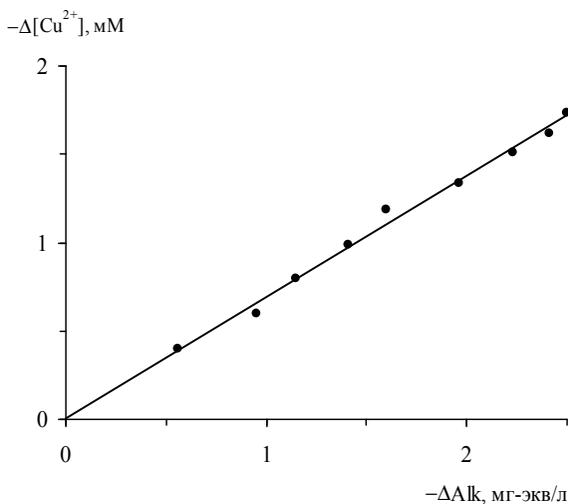
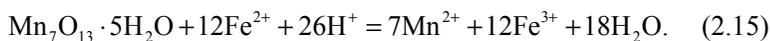


Рис. 2.2. Зависимость между количеством меди, осажденной из морской воды, и изменением величины карбонатной щелочности [43]

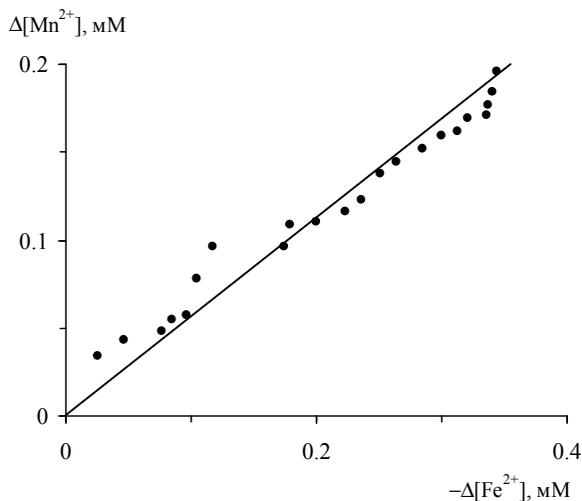


Рис. 2.3. Определение стехиометрии реакции взаимодействия бирнессита $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с растворенным двухвалентным железом в кислой среде [56]

Возможность кинетической изоляции основной массы твердой фазы приводит к тому, что в опытах по изучению растворимости необходимо иметь уверенность, что раствор находится в равновесии именно с данной твердой фазой, а не с каким-либо продуктом ее трансформации. Одним из приемов, наглядно отражающим подход к равновесию, является проведение экспериментов при разном соотношении масс твердой фазы (m) и раствора (V). При $m/V \rightarrow \infty$ раствор всегда находится в равновесии с данной твердой фазой. Поэтому, рассматривая состав раствора как функцию отношения m/V , достаточно найти такое значение последнего, дальнейшее превышение которого не сопровождается изменением концентраций растворенных веществ.

В качестве примера использования изложенного метода можно привести результаты изучения растворимости сульфата и гидроксохлорида свинца $PbSO_4$ и $PbOHCl$ в морской воде [44], которые показывают, что равновесие с указанными фазами достигается при величинах отношения $m/V > (0.5-1) \cdot 10^{-3}$ (рис. 2.4, 2.5).

Для некоторых твердых фаз состоянию насыщения соответствуют очень низкие концентрации растворенных компонентов, что приводит как к значительным ошибкам аналитических определений, так и к плохой воспроизводимости самих экспериментов. В этих случаях хорошие результаты показывает метод буферирования растворов посредством введения дополнительной твердой фазы, имеющей общий компонент с исследуемой фазой и обладающей заметно большей растворимостью по сравнению с последней.

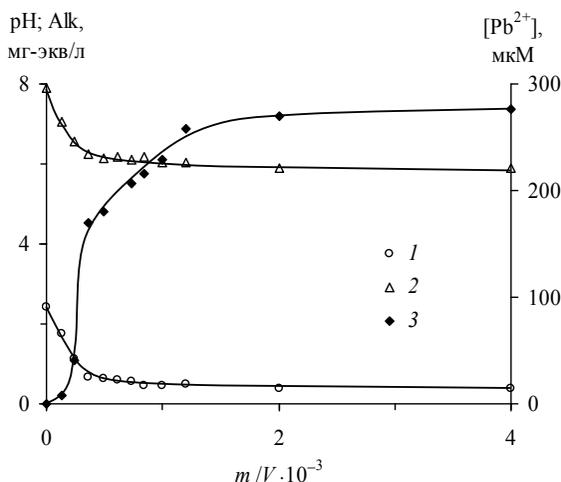


Рис. 2.4. Влияние количества внесенного $PbSO_4$ на состав морской воды [44]
1 – Alk, 2 – pH, 3 – $[Pb^{2+}]$

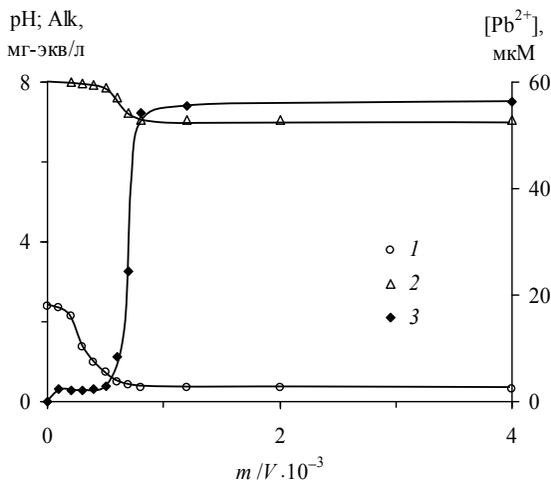


Рис. 2.5. Влияние количества внесенного Pb(OH)Cl на состав морской воды [44]
 1 – Alk, 2 – pH, 3 – [Pb²⁺]

Например, для определения методом растворимости общих коэффициентов активности ионов Pb²⁺ в морской воде при pH > 7 наиболее подходящей твердой фазой является хромат свинца, для которого необходимо предварительно определить величину термодинамического произведения растворимости. В щелочной среде, где преобладают ионы CrO₄²⁻, основными формами нахождения растворенного свинца являются гидроксокомплексы, тогда как в кислой среде из-за увеличения растворимости PbCrO₄ необходимо учитывать полимеризацию хромат-ионов и возможность образования хроматных комплексов PbHCrO₄⁺ и PbCrO₄⁰, устойчивость которых практически не изучена. Для оксианионов HSO₄⁻, HCO₃⁻, H₂PO₄⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻ и HPO₄²⁻ константы устойчивости комплексов с ионами Pb²⁺ имеют величины <10³ для однозарядных и 10^{2.7}–10^{6.3} для двухзарядных лигандов. Допуская, что константы устойчивости комплексов PbHCrO₄⁺ и PbCrO₄⁰ имеют тот же порядок значений, можно подсчитать максимальную активность ионов Pb²⁺, при которой доля хроматных комплексов свинца не будет превышать 1% концентрации свободных ионов (10⁻⁴ М для PbHCrO₄⁺ и 10^{-7.3} М для PbCrO₄⁰). Поддерживать активность ионов Pb²⁺ на уровне 5·10⁻⁸ М технически весьма сложно, однако, если проводить эксперименты при pH < 3, когда концентрация CrO₄²⁻ в тысячи раз ниже содержания HCrO₄⁻, вклад комплексов PbCrO₄⁰ в общую концентрацию растворенного хрома (VI) можно не учитывать. Тогда необходимое условие a_{Pb²⁺} < 10⁻⁴ М легко достигается введением в систему, помимо хромата свинца

PbSO₄, имеющего низкое произведение растворимости ($L_{\text{PbSO}_4}^0 = 10^{-7.8}$), а также сульфат-ионов в количестве, превышающем $2 \cdot 10^{-4}$ М. Использование метода буферирования твердой фазой позволило добиться хорошей воспроизводимости определений термодинамического произведения растворимости хромата свинца: $L_{\text{PbCrO}_4}^0 = (1.05 \pm 0.15) \cdot 10^{-14}$ при 22°C [44].

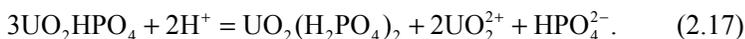
Следует подчеркнуть, что использование в подобных экспериментах справочных значений произведений растворимости недопустимо, поскольку даже при строго идентичном составе фаз их термодинамические характеристики могут значительно различаться в зависимости от способа приготовления.

Если компоненты, образующие твердую фазу, не содержатся в растворе, 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.

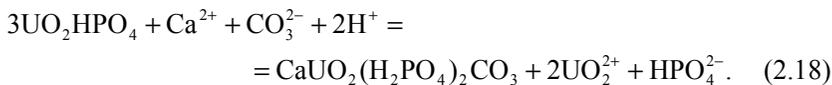
Так, например, при растворении в морской воде UO₂HPO₄ в интервале pH = 6.9–8.4 наблюдается нелинейная зависимость между общими концентрациями растворенного урана [ΣU] и ортофосфатов [ΣP], которая, однако, удовлетворительно аппроксимируется двумя линейными зависимостями вида

$$[\Sigma U] = k[\Sigma P] + b \quad (2.16)$$

с $k = 1$ при pH > 7.5 и $k = 2$ при pH < 7.5 (рис. 2.6). Это означает, что в более щелочной среде UO₂HPO₄ растворяется конгруэнтно, а в более кислой – по-видимому, замещается UO₂(H₂PO₄)₂ с переходом в раствор избыточного количества уранил-ионов:



Вывод о составе продукта инконгруэнтного растворения UO₂HPO₄ следует рассматривать как предположение, поскольку присоединение каких-либо компонентов раствора при их высоком содержании не всегда может быть обнаружено и в электронейтральном сочетании не оказывает влияния на соотношение концентраций [ΣU] и [ΣP]:



Физико-химические свойства одних и тех же твердых фаз, полученных при низких температурах в разных условиях, могут сильно различаться. Например, растворимость приготовленного разными способами Cr(OH)₃ различалась на 1.5 порядка [41]. Старение аморфного Fe(OH)₃ в течение двух лет приводило к снижению величины произведения рас-

творимости в 15 раз, а дальнейший переход в “равновесную” форму сопровождался 75-кратным уменьшением произведения растворимости [16]. Произведение растворимости свежеосажденного CaF_2 превышало соответствующую величину для хорошо раскристаллизованных фаз в 5 раз [30]. Даже для умеренно растворимого $\text{Mg}(\text{OH})_2$ старение в течение 75 суток приводило к снижению произведения растворимости в 2.5 раза [19].

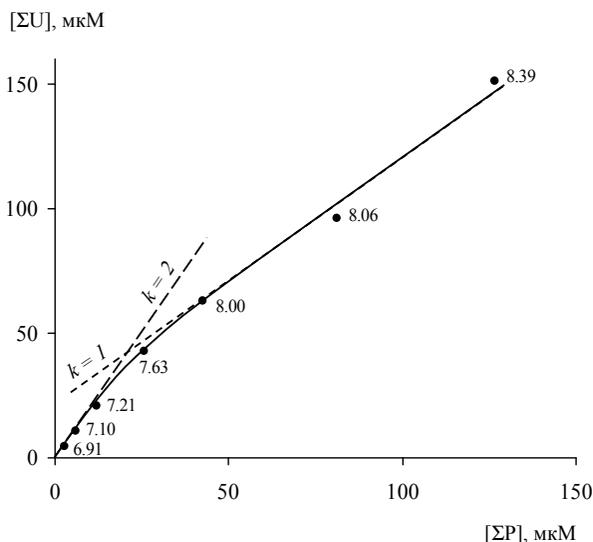


Рис. 2.6. Соотношение общих концентраций урана (VI) и ортофосфатов при растворении UO_2HPO_4 в морской воде [25]

Подписи к точкам – равновесные значения pH; k – угловой коэффициент аппроксимационных зависимостей вида (2.16)

Существует эмпирическое правило, согласно которому различия растворимости свежеосажденных рентгеноаморфных и кристаллических фаз тем больше, чем ниже абсолютная величина самой растворимости (произведения растворимости) [33]. Длительность старения осадков часто превышает имеющиеся у экспериментатора ресурсы времени, поэтому крайне важно иметь сведения о растворимости свежеосажденных, рентгеноаморфных фаз.

Многие неорганические и органические вещества, присутствующие в природных водах в растворенном состоянии, существенно влияют на кинетику процессов минералообразования, выполняя функции ингибиторов или катализаторов. В некоторых случаях благодаря ингибиторам термодинамически выгодная реакция, идущая в их отсутствие доста-

точно быстро, не осуществляется в течение нескольких лет (таково влияние ионов магния морской воды на превращение свежесажженных фосфатов кальция в кристаллический апатит [51]). Катализаторами, как правило, являются ферменты биологического происхождения, участие которых в процессах гипергенного минералообразования, несомненно, велико, хотя изучено недостаточно. Для выделения и развития микроорганизмов – наиболее активной в биогеохимическом отношении части биоты – используются различные питательные среды, не встречающиеся в таком виде в природе. Поэтому не всегда ясно, насколько специфический состав питательных сред способен исказить процесс биогенного минералообразования. Последнее обстоятельство может быть причиной возникновения различных побочных эффектов. Некоторые примеры экспериментального изучения процессов микробиологического минералообразования приведены в главе 6.

Медленное течение процессов кристаллизации и растворения минералов при низких температурах является не только осложняющим проведение экспериментов фактором. Низкие температуры – это условия, при которых в зоне гипергенеза протекают реальные процессы образования и растворения минералов, сопровождающиеся формированием длительно существующих метастабильных равновесий и установлением квазистационарных состояний. Поэтому разностороннее изучение кинетики низкотемпературного минералообразования представляет собой одно из важнейших направлений экспериментальных исследований со всеми вытекающими отсюда проблемами технического и методического характера.

В ряде случаев при изучении процессов растворения минералов необходимо регулировать величину химических потенциалов подвижных компонентов. Помимо различных хемостатов с дозирующими устройствами, можно пользоваться замкнутыми циркуляционными системами с внутренними источниками и поглотителями определенных компонентов. Примеры двух таких установок, работающих на принципе замкнутого цикла (“циклохемостатов”), приведены на рис. 2.7 и 2.8.

Циклохемостат-1 предназначен для создания постоянной концентрации углекислого газа в газовой фазе, что достигается путем барботажа газа через большой объем буферного раствора, в котором парциальное давление углекислоты задается разным массовым соотношением карбоната и бикарбоната натрия. Циклохемостат-2 предназначен для создания постоянной концентрации химических компонентов в поступающем в химический реактор растворе за счет конгруэнтного растворения умеренно- и труднорастворимых веществ с корректировкой состава противоионов посредством ионообменных реакций. Преимуществом циклохемостатов является ограниченная фиксированная масса реагентов, что очень важно при проведении опытов с такими труднорастворимыми минералами, как силикаты и алюмосиликаты.

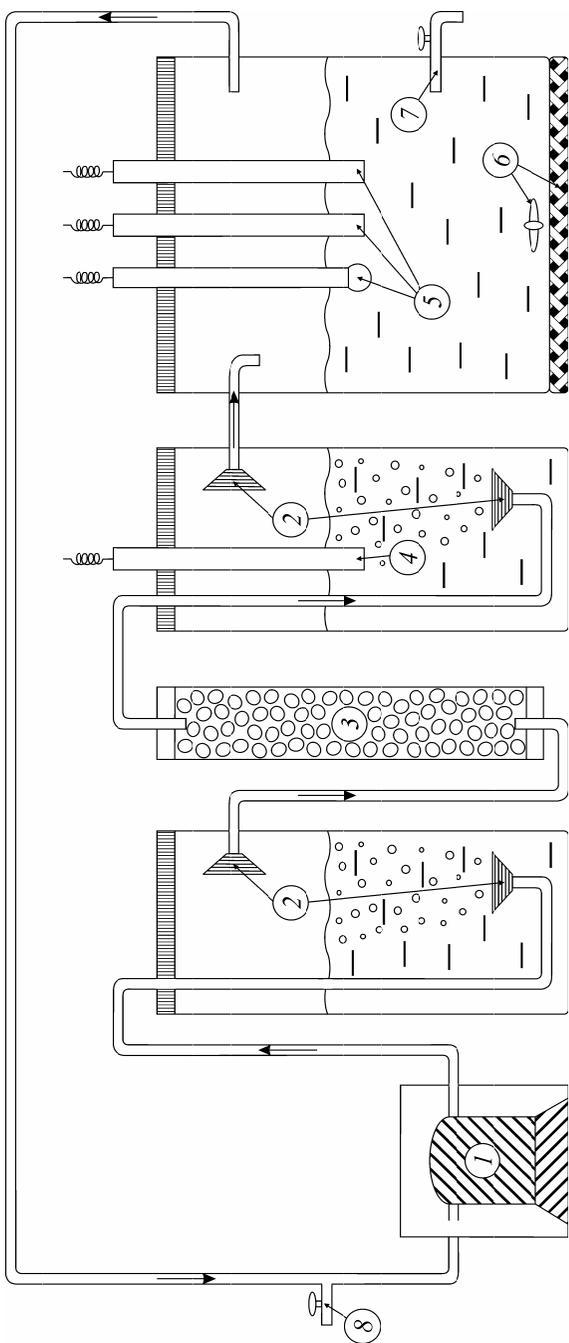


Рис. 2.7. Схема циклодозистата-1

1 – перистальтический насос; 2 – керамические фильтры; 3 – каплеуловитель; 4 – датчик CO_2 ; 5 – датчик pH, электропроводности и т.д.; 6 – магнитная мешалка; 7 – пробоотборник; 8 – клапан для ввода газобразных индикаторов

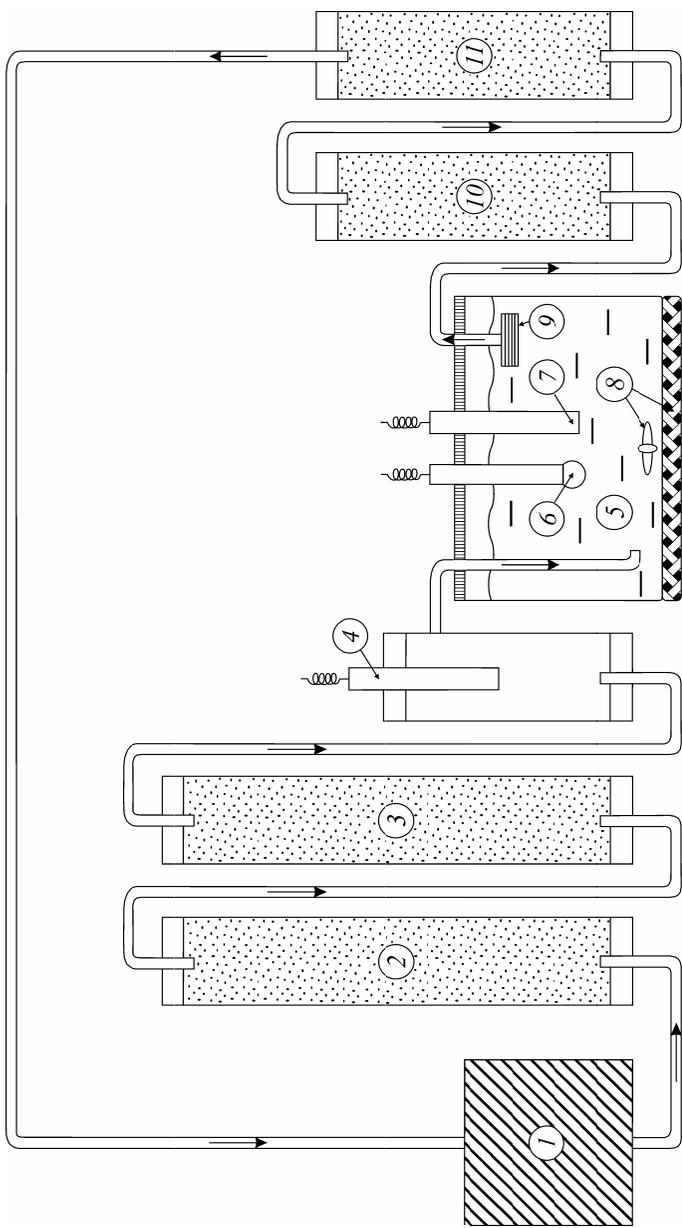


Рис. 2.8. Схема циклохемостага-2

1 – перистальтический насос; 2 – колонка с труднорастворимым соединением AX; 3 – колонка с анионитом (катионитом) для замены мешающего аниона (катиона); 4 – датчик концентрации компонента А или X в растворе; 5 – реактор; 6 – рН-электрод; 7 – ионоселективный электрод; 8 – магнитная мешалка; 9 – керамический фильтр; 10 – катионит в H⁺-форме; 11 – анионит в OH⁻-форме

Для экспериментального изучения кинетики осаждения твердых фаз из гомогенных растворов применяются различные установки, отличающиеся, главным образом, способом регистрации осадков (рис. 2.9). Наиболее часто используется нефелометрическая регистрация в силу ее универсальности и высокой разрешающей способности, но в ряде случаев преимуществом могут обладать методы ионометрии, а также другие более специфические методы.

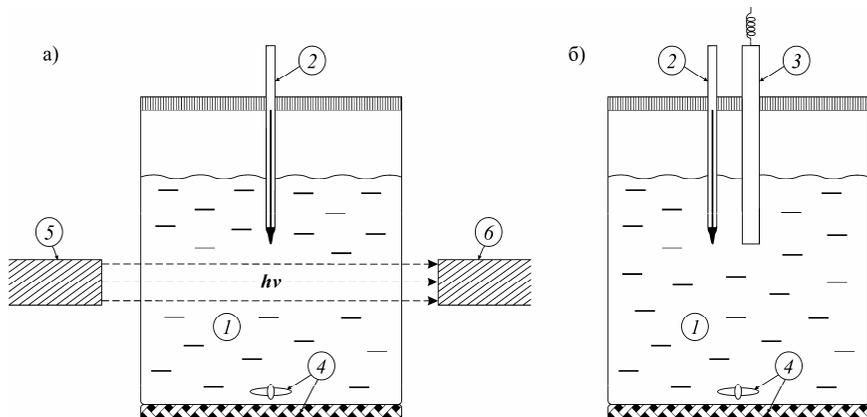


Рис. 2.9. Принципиальная схема установок для экспериментального изучения кинетики осаждения твердых фаз из гомогенных растворов: а) нефелометрическая регистрация, б) ионометрическая (электрометрическая) регистрация

1 – исследуемый раствор; 2 – термометр; 3 – ионоселективный электрод (датчик электропроводности); 4 – магнитная мешалка; 5 – источник света; 6 – фотозлектрический датчик

Большие технические сложности возникают при экспериментальном моделировании процессов трансформации труднорастворимых соединений, в частности основных породообразующих минералов – силикатов и алюмосиликатов. При их выветривании вторичные минералы образуются в результате взаимодействия продуктов их растворения при чрезвычайно низких концентрациях последних. Очевидно, что при работе с низкими концентрациями (порядка $n-10n$ мг/л) крайне сложно получить достаточное для изучения количество новообразованных минералов. Если реакция протекает в присутствии первичной фазы, это затрудняет выделение и анализ вторичных фаз, масса которых при работе в закрытой системе, как правило, не превышает долей процента.

Одним из приемов, с помощью которых можно осуществлять синтез вторичных минералов из крайне разбавленных растворов в условиях ограниченного объема, является электродиализ. При использовании пятикамерного электродиализатора исходный минерал помещается во вто-

рую и четвертую камеры, где происходит его растворение. Поскольку электроды имеют разноименные заряды, положительно и отрицательно заряженные растворенные компоненты перемещаются навстречу друг другу и встречаются в центральной камере, где взаимодействуют между собой, образуя вторичный минерал (рис. 2.10). Этот прием был использован в экспериментах по моделированию образования вторичных минералов при выветривании алюмосиликатов [5, 8], однако методическая сторона вопроса нуждается в детальной проработке.

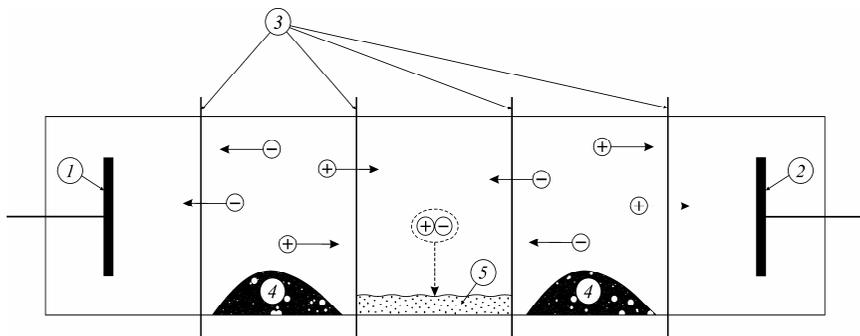


Рис. 2.10. Использование электродиализа при моделировании вторичного минералообразования при выветривании

1 – анод; 2 – катод; 3 – полупроницаемые диализные мембраны; 4 – растворяющийся первичный минерал; 5 – вторичный минерал, образовавшийся в результате взаимодействия продуктов растворения первичного минерала

При изучении процессов, связанных с растворением минералов, используются три типа реакторов, имеющих свои преимущества и недостатки: закрытые, открытые (проточные) и смешанного типа (рис. 2.11). Условия закрытых реакторов позволяют с большой точностью определять баланс веществ, однако накопление продуктов реакций может приводить к торможению и остановке процесса растворения на начальных стадиях. В проточных системах нерастворимые продукты реакций также не удаляются, однако их влияние на скорость и глубину протекания процесса, как правило, пренебрежимо мало. Наряду с этим концентрации растворенных веществ на выходе из проточных реакторов бывают существенно ниже по сравнению с закрытыми системами. Это предполагает использование чувствительных аналитических методов, но при низких концентрациях увеличиваются ошибки определений. Реакторы смешанного типа ближе соответствуют проточным системам, отличаясь от них возможностью варьирования скорости перемешивания в широком диапазоне величин.

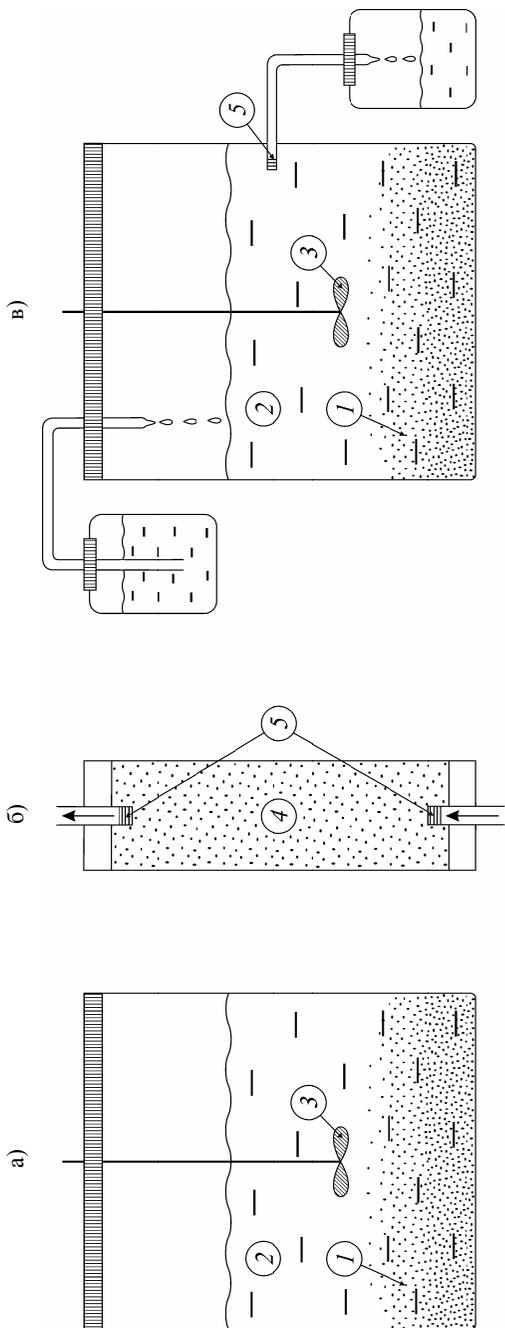


Рис. 2.11. Схемы устройства экспериментальных реакторов закрытого (а), проточного (б) и смешанного (в) типов
 1 – изучаемый минерал; 2 – раствор, взаимодействующий с минералом; 3 – механическая мешалка; 4 – трубка, заполненная минера-
 лом; 5 – пористый керамический фильтр

В исследованиях кинетики растворения большое значение имеет контроль гидродинамического состояния среды. Как правило, в экспериментальных работах приводятся две соответствующие характеристики: скорость вращения механических или магнитных мешалок (закрытые системы) и линейная скорость движения раствора (проточные системы). В некоторых случаях используется метод вращающегося диска, в котором таблетка минерала вращается с определенной скоростью в растворе. Знание гидродинамических характеристик среды в условиях проведения эксперимента необходимо как для определения лимитирующей стадии процесса (рис. 2.12), так и для приложения экспериментальных данных к природным условиям.

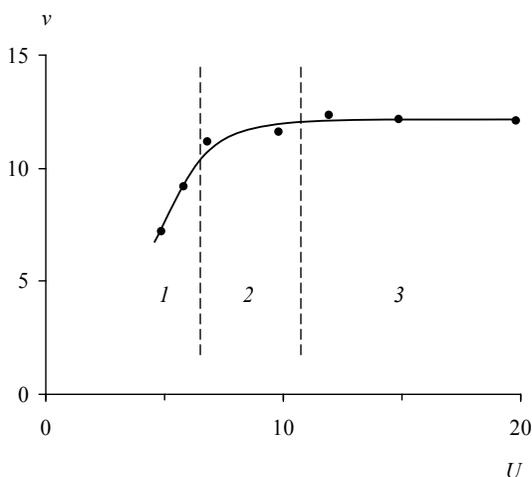


Рис. 2.12. Зависимость скорости растворения гипса (v , мкмоль/см²·с) от скорости перемешивания раствора (величины питающего напряжения мотора мешалки U , В) [13]

1 – область диффузионного режима растворения, 2 – область диффузионно-кинетического режима растворения, 3 – область кинетического режима растворения

Сведений о скорости перемешивания (течения) растворов недостаточно для корректного перенесения экспериментальных данных на реальные условия, существующие в природе, поскольку для этого необходимо иметь способ установления критериев подобия. Одним из таких способов может быть “метод реперного процесса”, в котором по одной и той же методике проводится определение скорости растворения стандартного минерала в природных и лабораторных условиях. Согласно уравнению (2.9), для определения коэффициента массопереноса (k) необходимо измерить удельную скорость растворения минерала:

$$k = \frac{D_i}{\delta} = - \frac{dm_i}{\omega([i]_{\text{насыщ}} - [i])dt}, \quad (2.19)$$

после чего можно найти эффективную толщину диффузионного пограничного слоя раствора (δ), характеризующую гидродинамическое состояние среды.

Наилучшим материалом для проведения реперного процесса, по-видимому, является гипс, обладающий достаточно хорошей растворимостью при слабой зависимости от температуры, в силу чего скорость его растворения может быть легко определена по потере массы. Натурные эксперименты по растворению гипса в придонной воде Можайского водохранилища дали эффективную толщину диффузионного пограничного слоя $\delta = 225 \pm 25$ мкм [24]. Сходные величины $\delta = 475 \pm 50$ мкм были получены при растворении алебаstra в придонной водной толще восточной части Тихого океана [58].

Большой интерес представляет прямое экспериментальное определение степени насыщения природных вод в отношении различных твердых фаз. Один из простых и достаточно надежных способов заключается в измерении концентраций соответствующих компонентов в пробах природной воды до и после ее приведения в равновесие с твердой фазой.

Примером применения данного приема могут служить результаты натурных экспериментов по определению степени насыщения вод устьевой области Волги по карбонату кальция [26]. В отобранных из поверхностного горизонта герметично закрытых пробах воды сразу измерялась величина рН, после чего часть растворов отливалась в емкости с предварительно внесенными туда навесками кальцита и в течение нескольких часов при интенсивном перемешивании приходила в состояние насыщения относительно твердой фазы. Затем суспензии отфильтровывались через плотный бумажный фильтр, и в фильтрате сразу же измерялась величина рН, а также щелочность и концентрация кальция одновременно с отфильтрованными пробами воды в естественном состоянии.

Поскольку различия общих коэффициентов активности ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} в естественных условиях и в равновесии с CaCO_3 незначительны, для определения степени насыщения (Ω_{CaCO_3}) было использовано приближенное уравнение:

$$\Omega_{\text{CaCO}_3} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}, \quad (2.20)$$

где в числителе и знаменателе находятся концентрации ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} до и после уравновешивания растворов с CaCO_3 .

Проведенные измерения показали (рис. 2.13), что при выходе из реки на устьевое взморье степень насыщения резко возростала, изменяясь от 1–2 при содержании хлоридов 20–30 мг/л до 4.5 при содержании хлоридов ~400 мг/л. При дальнейшем увеличении доли морской водной массы степень насыщения по карбонату кальция оставалась практически неизменной, находясь в интервале от 4.2 до 4.8. Примечательно, что область высоких пересыщений по CaCO_3 совпала с зоной интенсивного карбонатонакопления на Северном Каспии.

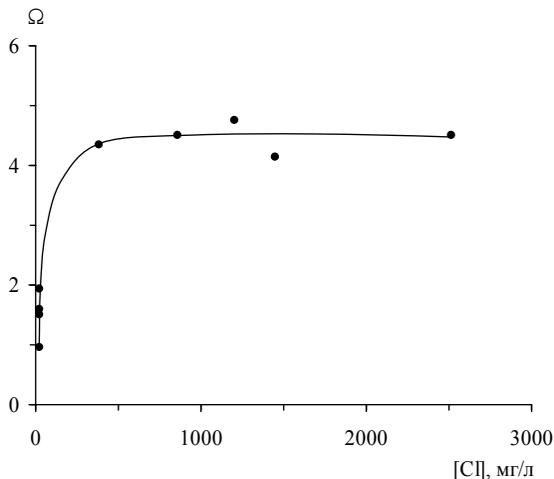


Рис. 2.13. Зависимость степени насыщения вод устьевой области Волги по карбонату кальция от содержания хлоридов [26]

2.3. ПРИМЕРЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И РАСТВОРЕНИЯ МИНЕРАЛОВ

2.3.1. Растворение минералов при выветривании

Магматические, метаморфические и даже осадочные горные породы, образовавшиеся в океанах и морях, при выходе на земную поверхность попадают в условия, не соответствующие тем, при которых происходило их формирование, и по этой причине становятся неустойчивыми, трансформируясь в новые минеральные ассоциации и частично растворяясь. Этот процесс, называемый выветриванием, вместе с переносом циклических солей на сушу из океана через атмосферу формиру-

ет химический состав материкового стока растворенных веществ. Хотя огромная и, по-видимому, определяющая роль в выветривании горных пород принадлежит живым организмам, не менее важно иметь количественную характеристику масштабов абиотического выветривания и знать механизмы взаимодействия минералов с водными растворами, тем более что биологическое выветривание осуществляется в основном опосредованно за счет химической активности внешних метаболитов.

2.3.1.1. Мобилизация алюминия при закислении поверхностных вод

Известно, что повышенные концентрации растворенного алюминия оказывают токсическое воздействие на растения и животных [4, 9]. ПДК для питьевой воды по ГОСТ Российской Федерации составляет 0.5 мг Al/л, по стандарту Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) – 0.2 мг Al/л. Для водоемов рыбохозяйственного назначения ПДК на порядок ниже – 0.04 мг Al/л [18].

Источником растворенного алюминия являются вмещающие породы, поэтому его концентрации в грунтовых водах (табл. 2.1) заметно выше среднего содержания в речных водах, равного 0.05 мг Al/л [54]. При закислении поверхностных вод под влиянием природных или антропогенных факторов наблюдается увеличение содержания растворенного алюминия и, как следствие, ухудшение экологического состояния водных объектов. Основные магматические и метаморфические алюмосиликаты образуют в зоне гипергенеза многочисленные вторичные минералы, среди которых широко распространены рентгеноаморфные метастабильные фазы переменного состава. Последнее обстоятельство затрудняет расчеты равновесных концентраций растворенного алюминия, и в этом случае более эффективным методом является экспериментальное моделирование.

В экспериментах по изучению мобилизации алюминия при закислении поверхностных вод [28] использовалось 6 мономинеральных фракций основных породообразующих алюмосиликатов (роговая обманка, биотит, мусковит, микроклин, лабрадорит, альбит) и 3 образца горных пород (гранит, туфопесчаник и кристаллический сланец). Растертые до пудры образцы смешивались в соотношении 1 : 100 с водой из р. Москвы, величина рН которой варьировалась в интервале от 2.1 до 8.3 добавлением небольших количеств 1 М серной кислоты. Время экспозиции составило 9 месяцев при температуре $22 \pm 1^\circ\text{C}$.

Результаты экспериментов показали, что практически во всем изученном интервале кислотности растворение алюмосиликатов происхо-

дит инконгруэнтно при наличии обратной линейной зависимости $\lg[Al]$ от величины рН (рис. 2.14). На основе полученных данных были рассчитаны значения рН, при которых достигаются концентрации растворенного алюминия, соответствующие величинам ПДК. Как видно из табл. 2.2, для всех изученных минералов и горных пород “критические” значения рН находятся в узком диапазоне: 5.60–6.22 для ПДК питьевой воды и 6.30–6.92 для ПДК рыбохозяйственных водоемов. Это означает, что более низкие концентрации алюминия в речных и озерных водах обусловлены процессами разбавления грунтовых вод дождевыми и снеговыми водами, в меньшей степени контактирующими с горными породами.

Таблица 2.1. Среднее содержание растворенного алюминия в подземных водах зоны гипергенеза [47]

Тип подземных вод	рН	[Al], мг/л
<i>Подземные воды провинций многолетней мерзлоты</i>		
Северо-болотные ландшафты	6.23	0.15
Тундровые ландшафты	6.54	0.16
Северо-таежные ландшафты	6.82	0.34
<i>Подземные воды провинций умеренно-влажного климата</i>		
Болотные ландшафты	5.73	0.10
Смешанные лесные ландшафты	6.88	0.20
Южно-таежные ландшафты	7.12	0.19
Лесостепные и степные ландшафты	7.45	0.18
<i>Подземные воды провинций тропического и субтропического климата</i>		
Ландшафты влажной саванны	5.3	0.08
Ландшафты тропических лесов	6.1	0.37
Ландшафты субтропических лесов	6.9	0.08
Ландшафты сухой саванны и степей	7.2	0.03
<i>Подземные воды провинций аридного климата</i>		
Ландшафты умеренно-континентальной зоны:		
содовые воды	7.87	0.99
сульфатные воды	7.44	0.28
хлоридные воды	7.42	0.24
Ландшафты сухой тропической зоны	7.41	0.28
<i>Подземные воды горных областей</i>		
Высокогорные и горно-луговые ландшафты	6.98	0.10
Горно-лесные и горно-таежные ландшафты	7.09	0.34
Горно-степные ландшафты	7.56	0.27

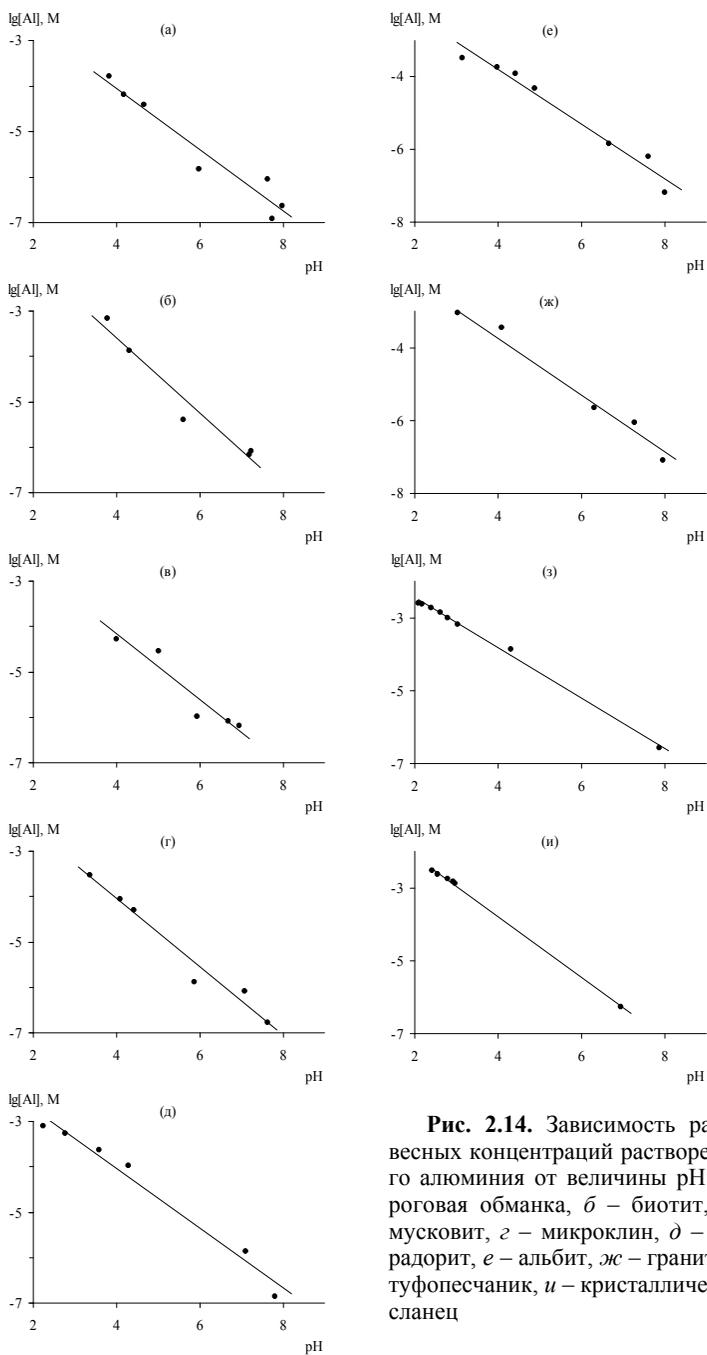


Рис. 2.14. Зависимость равновесных концентраций растворенного алюминия от величины pH: *a* – роговая обманка, *б* – биотит, *в* – мусковит, *г* – микроклин, *д* – лабрадорит, *е* – альбит, *жс* – гранит, *з* – туфопесчаник, *и* – кристаллический сланец

Таблица 2.2. Значения рН, при которых концентрации растворенного алюминия в равновесии с алюмосиликатами соответствуют величинам ПДК

Образец	“Критические” значения рН	
	ПДК для питьевой воды ВОЗ	ПДК для рыбохозяйственных водоемов
Роговая обманка	5.93	6.63
Биотит	5.99	6.69
Мусковит	5.60	6.30
Микроклин	5.68	6.38
Лабрадорит	6.03	6.73
Альбит	6.00	6.70
Гранит	5.98	6.68
Туфопесчаник	6.22	6.93
Кристаллический сланец	5.75	6.45

2.3.1.2. Растворение минералов фульвовыми и гуминовыми кислотами

Растворенное органическое вещество (РОВ), главными компонентами которого являются фульвовые и гуминовые кислоты, представляет собой полифункциональные комплексообразователи, многократно увеличивающие растворимость различных пороодообразующих и аксессуарных минералов.

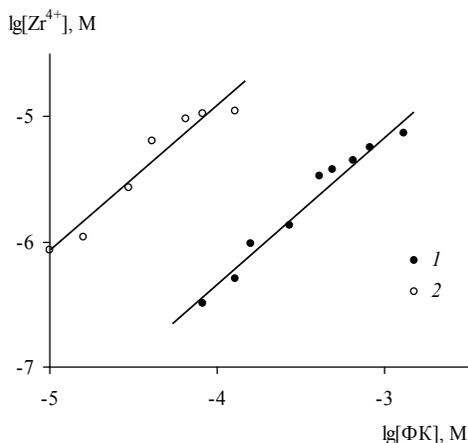


Рис. 2.15. Зависимость растворимости $\gamma\text{-Zr(OH)}_4$ от концентрации фульвовых кислот [45]
рН: 1 – 3.6, 2 – 6.2

Таблица 2.3. Состав растворов, образующихся при взаимодействии алюмосиликатов с 0.05 N фульвовыми и гуминовыми кислотами [22]

Анализируемый объект	Длительность опыта, сут	Содержание в растворе, мг/л								Сумма
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	9	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Минерал* Фульвовая кислота « «	-	65.56	20.21	0.05	Не обн.	Не обн.	2.60	10.80	99.22	
	5	1.3	3.0	-	-	-	2.5	2.5	-	
	100	4.0	3.0	-	-	-	2.6	2.5	-	
	200	7.3	4.9	-	-	-	2.7	2.5	-	
Монтмориллонит										
Минерал* Фульвовая кислота « « Гуминовая кислота « «	-	50.59	22.32	2.27	2.39	2.36	Не обн.	0.38	80.31	
	5	6.0	0.0	2.0	0.0	46.2	-	-	-	
	100	21.3	0.0	5.0	2.7	44.7	-	-	-	
	200	34.7	2.8	6.8	3.3	49.6	-	-	-	
	5	9.3	2.0	1.7	5.9	19.6	-	-	-	
	100	36.0	9.6	8.3	0.0	14.8	-	-	-	
200	47.3	11.7	12.7	0.0	13.2	-	-	-		
Биотит										
Минерал* Фульвовая кислота « « Гуминовая кислота « «	-	35.07	24.48	22.84	8.42	0.05	0.21	7.70	98.77	
	5	29.9	19.4	20.1	0.0	-	-	13.0	-	
	100	41.3	15.6	19.6	21.1	-	-	15.0	-	
	200	49.3	15.7	20.6	16.3	-	-	18.6	-	
	5	22.0	17.3	21.7	6.9	-	-	10.0	-	
	100	41.3	23.4	31.0	9.5	-	-	10.0	-	
200	42.0	24.0	68.7	12.5	-	-	10.4	-		

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
				Мусковит					
Минерал*	–	45.42	35.55	3.10	1.74	Не обн.	0.50	7.61	93.92
Фульвовая кислота	5	43.3	19.9	10.0	14.1	–	–	29.2	–
«	100	83.0	8.4	4.7	9.6	–	–	32.9	–
«	200	99.3	8.0	3.0	0.0	–	–	30.0	–
Гуминовая кислота	5	56.7	44.6	10.0	0.0	–	–	26.0	–
«	100	68.0	51.3	10.8	0.0	–	–	25.0	–
«	200	76.0	62.4	12.6	1.8	–	–	25.1	–
				Вермикулит					
Минерал*	–	33.26	14.45	5.37	22.15	3.61	Не обн.	Не обн.	78.84
Фульвовая кислота	5	15.7	2.6	4.4	22.8	55.2	–	–	–
«	100	54.0	4.5	7.4	18.5	73.9	–	–	–
«	200	63.3	4.6	7.6	10.8	61.0	–	–	–
Гуминовая кислота	5	20.7	9.0	4.5	4.6	42.5	–	–	–
«	100	80.0	22.2	9.2	7.7	59.5	–	–	–
«	200	82.0	20.6	10.2	9.7	57.1	–	–	–
				Нефелин					
Минерал*	–	42.81	35.10	0.41	Не обн.	Не обн.	15.45	5.53	99.30
Фульвовая кислота	5	85.3	35.9	–	–	–	46.0	18.0	–
«	100	119.0	44.9	–	–	–	56.4	25.4	–
«	200	120.0	52.9	–	–	–	65.2	39.2	–
Гуминовая кислота	5	100.7	65.0	–	–	–	32.9	14.4	–
«	100	162.7	124.0	–	–	–	41.5	14.6	–
«	200	137.3	100.0	–	–	–	77.3	29.6	–

Примечание: * – вес. %.

Таблица 2.4. Состав растворов, образующихся при взаимодействии алумосиликатов с 0.005 N фульвовыми кислотами [15]

Длительность опыта, сут	pH	Содержание в растворе, мг/л							$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	Конечная кислотность, мг-экв/л	
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O			Сумма
1	5.65	92.4	49.1	—	—	—	37.1	16.4	194.9	3.19	1.23
3	5.80	98.0	53.5	—	—	—	42.0	25.1	218.6	3.11	—
5	5.85	106.5	66.0	—	—	—	45.9	22.1	240.5	2.74	0.97
7	5.90	86.7	63.5	—	—	—	48.0	13.0	211.2	2.31	—
10	5.90	86.7	63.5	—	—	—	48.8	13.5	212.5	2.31	0.90
20	5.90	86.7	63.5	—	—	—	48.8	11.5	210.6	2.31	—
30	6.02	14.0	6.75	—	—	—	38.7	6.1	65.6	3.50	0.51
Нефелин											
1	3.16	8.9	14.0	16.6	10.0	—	4.3	16.8	71.6	1.06	4.16
3	3.25	10.3	16.9	19.1	11.5	—	4.5	26.0	89.2	1.03	—
5	3.30	18.8	18.5	20.6	11.0	—	3.9	14.6	87.4	1.72	3.94
7	3.43	16.9	20.0	20.0	11.0	—	4.7	11.4	84.0	1.42	—
10	3.45	17.4	18.5	22.0	11.0	—	1.7	10.0	80.6	1.53	3.90
20	3.42	12.0	18.0	22.5	11.0	—	2.4	7.8	73.7	1.13	—
30	3.52	8.9	3.0	25.0	11.0	—	3.0	11.9	62.8	5.00	3.50
Биотит											
1	3.34	10.8	20.5	14.0	Следы	14.0	10.3	8.3	77.9	1.01	3.94
3	3.50	17.6	23.5	16.0	«	18.2	7.8	He опр.	—	1.27	—
5	3.60	20.2	33.5	19.8	«	28.0	7.3	2.0	110.8	0.98	3.36
7	3.60	17.5	25.5	17.0	«	28.0	4.8	2.0	94.8	1.16	—
10	3.65	17.4	25.5	17.0	«	25.2	3.8	2.1	91.0	1.15	—
20	3.66	16.0	25.5	17.5	«	He опр.	4.8	1.3	—	1.07	—
30	3.80	17.4	6.8	16.3	«	25.2	4.3	2.1	72.0	4.36	2.87
Лабрадорит											

Например, при растворении такого устойчивого соединения, как оксигидроксид циркония, концентрация циркония при $pH = 6.2$ достигает 0.8 мкМ в присутствии 10 мкМ фульвовых кислот и 12 мкМ при содержании последних 100 мкМ (рис. 2.15). В случаях, когда чувствительность аналитических методов достаточно высока, следует также измерять растворимость твердых фаз в растворах, не содержащих РОВ, что значительно упрощает обработку данных и нахождение констант устойчивости органических комплексов.

Не менее существенно влияние РОВ на растворение породообразующих минералов при выветривании, что было экспериментально подтверждено в многочисленных работах. При этом выяснились некоторые интересные закономерности, связанные с химическими процессами, происходящими в растворах по истечении более или менее продолжительного периода времени. Первое, что необходимо отметить, это увеличение в присутствии РОВ не только концентраций катионов, образующих органические комплексы, но и кремния (табл. 2.3). По-видимому, связывание катионов с РОВ приводит к высвобождению кремнезема, который способен создавать пересыщенные растворы, устойчивые в течение длительного времени. В дальнейшем происходит образование вторичных силикатов (алюмосиликатов), проявляющееся в снижении концентраций кремнезема и катионов примерно через месяц после начала опытов по растворению минералов в присутствии РОВ (табл. 2.4).

Последнее обстоятельство указывает на то, что эксперименты по моделированию выветривания с участием РОВ необходимо проводить в течение длительного времени при периодическом определении состава растворов. В этом случае можно зафиксировать осаждение новообразованных твердых фаз из пересыщенных растворов, что очень важно для понимания механизма вторичного минералообразования при выветривании. В то же время увеличение продолжительности экспериментов приводит к необходимости элиминировать биологические процессы, которые могут стать причиной существенных ошибок. При этом особое внимание должно быть обращено на исключение использования агрессивных препаратов-консервантов.

2.3.1.3. Моделирование выветривания в аппаратах Соклетта

Экспериментальное определение растворимости породообразующих минералов в статических условиях дает важную информацию об их относительной устойчивости в зоне гипергенеза и составе продуктов вы-

ветривания на первых стадиях процесса. В естественных условиях продукты реакции удаляются с инфильтрационными водами, благодаря чему состояние химической неравновесности постоянно поддерживается. Это является основной причиной несоответствия условий статических экспериментов реальной природной обстановке.

Для приближения экспериментальных условий к условиям протекания процессов выветривания в природе Ж.Педро [17] предложил использовать аппарат Сокслетта (рис. 2.16), в котором конденсат воды, образующийся в верхней части прибора, просачивается через обломки изучаемой породы и, растворяя ее, поступает в пробоприемник, где нагревается, испаряется и вновь образует конденсат, взаимодействующий с образцом породы.

В аппаратах Сокслетта удается воспроизвести вертикальную зональность условий, в которых протекает выветривание: верхнюю зону постоянной аэрации, расположенную выше наибольшего уровня стояния грунтовых вод, и зону колебания уровня грунтовых вод, а также изучать образование новых минералов при увеличении концентрации выщелоченных компонентов в пробоприемнике. Продувая воздух или газ с известным составом, можно еще более приблизить условия опытов к природной обстановке, а введение летучих органических кислот (уксусной кислоты в опытах Ж.Педро) позволяет имитировать воздействие продуктов деструкции органического вещества.

В табл. 2.5 приведены результаты части экспериментов Ж.Педро по выщелачиванию водой образцов трех пород различного состава. Наиболее важным выводом из этих экспериментов стало то, что по абсолютной величине вынос кремнекислоты превосходит интенсивность выноса оснований. До этих опытов считалось происходящим наоборот.

Регенерация воды – важнейшего агента выветривания – несомненно, является важным достоинством аппаратов Сокслетта, однако регулирование других условий выветривания сталкивается с серьезными трудностями. Даже использование летучих органических кислот не позволя-

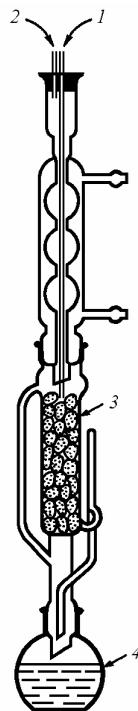


Рис. 2.16. Схема аппарата Сокслетта [17]

1 – поступление газа, 2 – выход газа, 3 – порода (минерал), 4 – пробоприемник

ет поддерживать их концентрацию на постоянном уровне, поскольку испаряется лишь недиссоциированная кислота, а в пробоприемнике происходит постоянное накопление выщелоченных оснований в форме уксуснокислых солей и, следовательно, снижение количества свободной кислоты. Альтернативой описанному методу является использование проточных циклохемостатов с ионообменниками для поглощения и накопления продуктов растворения.

Таблица 2.5. Состав исходных пород и продуктов их выщелачивания [17]

Компонент	Содержание, вес. %			Вынесено с фильтратом	
	исходная порода	измененная порода	фильтрат	г из 100 г породы	% исходного содержания
Трахиандезит ¹⁾					
SiO ₂	57.0	56.4	72.6	3.92	6.9
Al ₂ O ₃	19.3	19.6	14.1	0.76	3.9
Fe ₂ O ₃	10.2	10.8	–	–	–
MgO	4.5	4.7	0.7	0.04	0.9
CaO	4.5	4.5	3.3	0.18	4.0
Na ₂ O	2.0	1.5	6.9	0.37	18.5
K ₂ O	2.5	2.5	2.4	0.13	5.2
Сумма	100.0	100.0	100.0	5.40	
Базальт ²⁾					
SiO ₂	43.5	42.5	66.1	2.51	6.0
Al ₂ O ₃	11.9	11.9	12.9	0.49	4.1
Fe ₂ O ₃	20.6	21.4	–	–	–
MgO	8.5	8.8	2.1	0.08	0.9
CaO	11.1	11.3	5.5	0.21	1.9
Na ₂ O	2.7	2.5	9.5	0.36	13.0
K ₂ O	1.7	1.6	3.9	0.15	9.0
Сумма	100.0	100.0	100.0	3.80	
Гранит ³⁾					
SiO ₂	67.7	67.9	75.6	1.36	2.0
Al ₂ O ₃	14.4	14.3	7.8	0.14	1.0
Fe ₂ O ₃	6.6	6.7	–	–	–
MgO	1.9	1.9	1.1	0.02	1.0
CaO	2.2	2.2	2.8	0.05	2.3
Na ₂ O	3.2	3.0	9.4	0.17	5.3
K ₂ O	4.0	4.0	3.3	0.06	1.5
Сумма	100.0	100.0	100.0	1.80	

Примечания: ¹⁾ 215 г породы и 1450 л фильтрата; ²⁾ 300 г породы и 1650 л фильтрата; ³⁾ 200 г породы и 1950 л фильтрата.

2.3.1.4. *Натурные эксперименты*

Трудность выявления критериев подобия для процессов выветривания в естественных и лабораторных условиях приводит к тому, что большое значение приобретают натурные эксперименты, в которых подготовленные определенным образом образцы изучаемых минералов находятся в естественных условиях в течение длительного времени. Обычно это осуществляется следующим образом. Вырезанный монолит минерала или горной породы с точно измеренной массой и площадью поверхности помещается на определенную глубину в почву (грунт). Вместо монолитов часто используются отдельные гранулометрические фракции минералов, помещаемые в сетки из инертного материала, например, капрона. По истечении достаточно продолжительного периода времени образец извлекается наружу, после чего измеряется его новая масса и по разности масс рассчитывается скорость растворения.

М.-П. Тарпо с соавторами [62], работая на севере Франции, помещали мономинеральную фракцию лабрадорита 100–200 меш в сетке с ячейками 20 меш в почвенный покров на глубину от 0 до 40 см на 3 и 9 лет, после чего определяли скорость растворения по потере массы. Как видно из представленных на рис. 2.17 данных, максимальная скорость растворения лабрадорита наблюдалась в первые годы экспозиции и для образцов, расположенных ближе к поверхности.

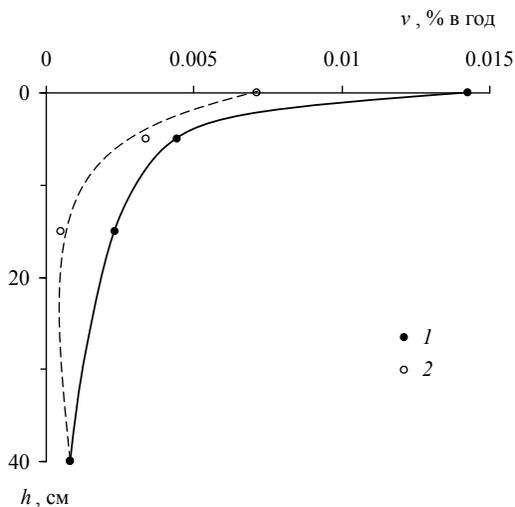


Рис. 2.17. Скорость растворения лабрадорита (% начальной массы за год) в почвенном покрове на разной глубине в естественных условиях [62]

1 – 0–3 года, 2 – 3–9 лет

Сходные опыты с таблетками из известняка были проведены Б.Н. Ивановым с коллегами [10], которые дополнительно помещали образцы над землей на высоте 1.5 м. Результаты экспериментов по Крыму приведены в табл. 2.6, откуда следует, что в определенных условиях может происходить не только потеря, но и увеличение массы образцов. В данном конкретном случае увеличение массы связано с осаждением CaCO_3 из почвенных растворов, однако такой же эффект может наблюдаться вследствие отложения органических веществ химическим или биологическим путем, а также в результате образования на поверхности образцов твердых фаз иного состава. Последнее обстоятельство часто игнорируется и может быть причиной существенных ошибок. Чтобы свести к минимуму негативные последствия указанных процессов, целесообразно в конце полевых экспериментов не ограничиваться только повторным взвешиванием образцов, но и проводить детальное обследование их поверхности.

Таблица 2.6. Результаты натуральных экспериментов по определению скорости растворения известняка в горном Крыму в 1978–1981 гг. [10]

Район проведения экспериментов	Высота относительно поверхности земли, см	Скорость растворения, $\text{мкг/см}^2 \cdot \text{сут}$		
		средняя	максимум	минимум
Ай-Петринский	+150	6.23	8.07	5.02
	0	1.73	2.16	1.23
	-20	0.23	0.98	-0.21
Ялтинский	-30	20.21	29.65	11.57
	-60	22.92	31.61	13.18
Карабийский	+150	7.06	9.59	5.19
	0	1.87	2.45	0.96
	-15	10.16	13.36	5.61
	-30	8.66	12.90	6.29
	-60	8.53	12.23	6.25
	-90	11.68	16.11	8.56
Ай-Дмитриевский	+150	3.27	3.90	2.87
	0	2.13	3.68	1.35
	-12	1.74	2.15	1.31
	-25	1.09	2.56	0.14
Аян-Чатырдагский	+150	2.13	2.75	1.30
	0	1.71	2.61	1.08
	-15	0.05	0.69	-0.40
	-30	-0.32	0.76	-0.64
	-50	-0.24	0.62	-0.52

Большой проблемой является выяснение степени соответствия данных лабораторных и полевых экспериментов, различия между которыми достигают 10^3 – 10^4 раз и обусловлены, помимо ошибок аналитических измерений, неточностями определения удельной площади поверхности минералов, а также площади и времени их контакта с водной средой [60]. Интегральным показателем расхождений, по-видимому, может служить период водообмена, равный отношению массы воды к скорости ее обновления (рис. 2.18).

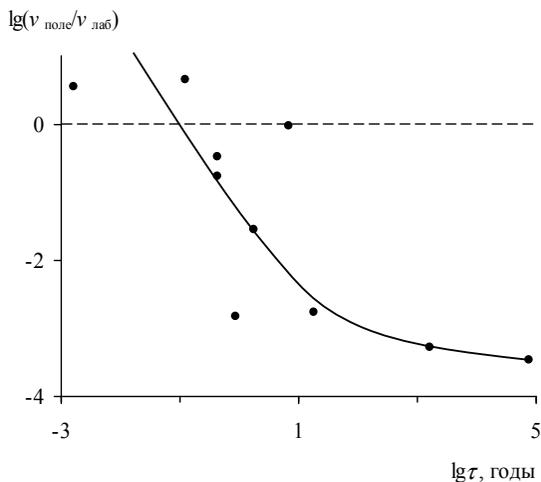


Рис. 2.18. Зависимость отношения скоростей растворения минералов, измеренных в полевых и лабораторных экспериментах, от периода водообмена τ (отношения массы воды к скорости ее обновления) [49]

2.3.2. Образование аутигенных минералов в океане

Результаты натуральных наблюдений, как правило, допускают неоднозначную трактовку, в связи с чем в отношении генезиса и механизмов образования многих минералов, имеющих важное промышленное значение, существуют различные, часто взаимоисключающие предположения. Основываясь на данных экспериментальных исследований, можно получить ряд ограничений и тем самым значительно уменьшить число допустимых гипотез.

Ниже приведены два примера использования экспериментальных данных для выяснения механизмов аутигенного минералообразования, относящихся к океанским фосфоритам и железомарганцевым конкрециям. В обоих случаях минералообразование происходит при активном

участии микроорганизмов, роль которых будет отдельно рассмотрена в главе 6. Здесь же мы ограничимся лишь теми выводами, которые могут быть сделаны на основе изучения растворимости твердых фаз, и попытаемся показать, что иногда подобные эксперименты могут стать аргументом в пользу биогенного механизма минералообразования (доказательство от противного).

2.3.2.1. Фосфориты

Главным компонентом вещества океанских фосфоритов являются фосфаты кальция со структурой апатита, которые обладают наибольшей устойчивостью в морской среде. Идеализированный состав апатита соответствует формуле $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$, где X – ионы галогенов и гидроксила. В присутствии растворенных фторидов, карбонатов и сульфатов образуются апатиты, содержащие эти ионы. Карбонат-ионы входят в кристаллическую решетку апатитов двумя способами: замещая ортофосфат по схеме $\text{CO}_3^{2-} + \text{F}^- \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$ и $\text{CO}_3^{2-} + \text{OH}^- \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$, а также замещая фторид и гидроксил по схеме $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{X}^-$. Образующимся по первой схеме фторкарбонатапатиту и гидроксилкарбонатапатиту соответствуют формулы $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3\text{F})_x\text{F}_2$ и $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3\text{OH})_x(\text{OH})_2$. Кальций может замещаться гидроксонием, натрием и молекулами воды. Большая изменчивость химического состава апатитов и связанные с ней различия в растворимости ставят на первое место в проблеме генезиса океанских фосфоритов выяснение необходимых и достаточных условий для образования апатитовых фаз.

А.В. Казаков [11] попытался определить условия образования апатитовых фаз путем экспериментального изучения равновесий в системах $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{HF}-\text{H}_2\text{O}$. Согласно его гипотезе хемогенного фосфоритообразования, весьма популярной и в настоящее время, глубинные воды океана, обогащенные углекислотой и растворенным минеральным фосфором, при подъеме в зонах апвеллингов нагреваются и освобождаются от избыточного растворенного CO_2 , что приводит к возникновению состояния пересыщения и осаждению фосфатов кальция непосредственно из морской воды. В экспериментах А.В. Казакова, однако, использовались растворы, по составу даже отдаленно не соответствующие морской воде. Поэтому вывод о возможности осаждения фосфатов кальция непосредственно в водной толще не может считаться достаточно аргументированным. Кроме того, существенное ограничение для хемогенной гипотезы связано с необходимостью достаточно быстрого осаждения фосфатов кальция, поскольку в зонах апвеллинга поднимающиеся глубинные воды не могут в течение длительного вре-

мени сохранять высокие концентрации растворенного минерального фосфора вследствие смешения с поверхностными водами и потребления фосфатов фитопланктоном. В силу этого определение растворимости апатитовых фаз в морской воде и выяснение кинетики осаждения фосфатов кальция представляют две главные задачи экспериментального изучения океанского фосфоритообразования.

Растворимость фосфатов кальция в морской воде. Возникновение и длительное существование при низких температурах метастабильных равновесий приводит к тому, что при определении растворимости твердых фаз необходимо подходить к установлению равновесия как сверху (от состояния пересыщения), так и снизу (от состояния недосыщения). Экспериментальные работы, в которых изучалась растворимость в морской воде кристаллических апатитовых фаз осадочного и магматического генезиса, а также свежесожденных рентгеноаморфных фаз, позволили установить значительное различие равновесных концентраций растворенных фосфатов, достигающее двух порядков величины (рис. 2.19 и 2.20). Оказалось, что глубинные воды, содержащие не более 0.1 мг Р/л, соответствуют по концентрации фосфатного фосфора равновесию только с хорошо раскристаллизованными магматическими апатитами и древними фосфоритами [29, 46, 57]. Растворимость достоверно современных океанских фосфоритов в несколько раз превышает максимальные концентрации фосфатов в морской воде, а свежесожденных фосфатных фаз – в 10–100 раз, причем все измерения растворимости укладываются в диапазон концентраций растворенных фосфатов в поровых водах морских и океанских осадков, которые являются реальной средой океанского фосфоритообразования [42].

В связи с приуроченностью современных фосфоритов к высокопродуктивным районам океана, где поровые воды донных отложений имеют экстремально высокие концентрации растворенных фосфатов и карбонатной щелочности, Г.Н. Батулин и В.С. Савенко [2] изучили растворимость современной фосфоритовой конкреции в морской воде при разных значениях карбонатной щелочности и практически неизменной величине рН. Было установлено, что при рН = 7.9–8.0 и карбонатной щелочности 2.2 мг-экв/л насыщение достигается при концентрации растворенных фосфатов 0.39–0.43 мг Р/л, тогда как с ростом карбонатной щелочности до 9 мг-экв/л равновесная концентрация растворенных фосфатов увеличивается примерно в 2 раза (рис. 2.21). Повышение растворимости природных фосфоритов при увеличении карбонатной щелочности наблюдается не только в морской воде, но и в растворе хлористого натрия.

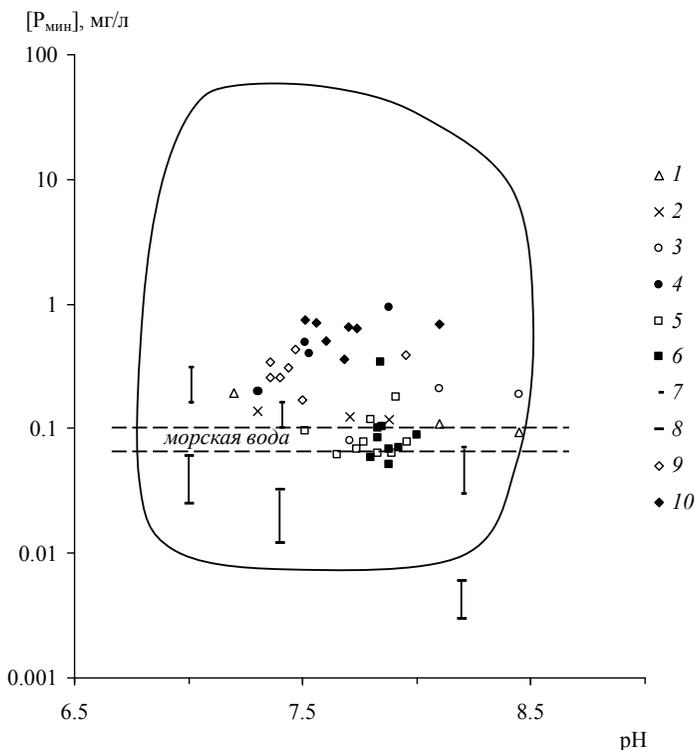


Рис. 2.19. Растворимость фосфоритов и фосфатизированных пород в морской воде

1, 2 – хибинский апатит и егорьевский фосфорит при 20°C [29]; 3, 4 – фосфатизированные известняки и фосфоритовые конкреции океана при 20 и 4°C [3]; 5, 6 – фосфатизированные известняки, глина, базальт и фосфоритовые конкреции океана при 17.5 и 5.5°C [1]; 7, 8 – морские и континентальные фосфориты [48]; 9, 10 – современные морские фосфоритовые конкреции и фосфатизированные копролиты при 20 и 4°C [3]

Пунктиром обозначен диапазон концентраций растворенных фосфатов в глубинной морской воде; сплошной линией – граница поля концентраций растворенных фосфатов в поровых водах морских и океанских осадков по данным [39]

Опыты по осаждению фосфатов кальция из морской воды и изучению старения образовавшихся осадков [7, 29, 51] позволили установить ряд фактов, имеющих значение для выяснения механизма океанского фосфоритообразования. Магний – один из основных компонентов солевого состава морской воды – мало влияет на концентрацию фосфатов, при которой начинается осаждение фосфатов кальция, но сильно ингибирует процесс старения осадков (рис. 2.22). Нагревание существенно ускоряет старение осажденных фаз, приводя к заметному уменьшению

их растворимости. Карбонатная щелочность не оказывает сколько-нибудь значимого влияния на растворимость свежеосажденных фосфатов кальция. Присутствие растворенных фторидов в концентрациях 1.9–3.8 мг/л в течение 6 месяцев не приводило к снижению растворимости осажженных фаз по сравнению с опытами, проводившимися с использованием морской воды без фтора. Влияние фторидов проявлялось лишь спустя 15 месяцев после образования твердых фаз в опытах с исходными концентрациями фтора 9.5–25 мг/л.

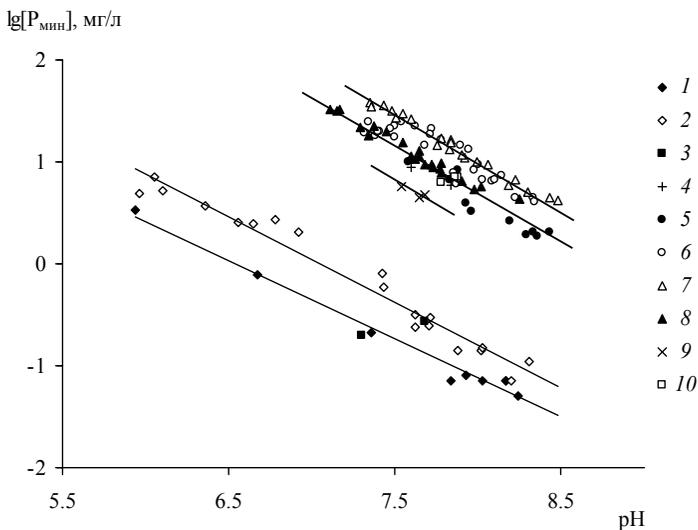


Рис. 2.20. Растворимость фосфатов кальция, осажженных из 35% морской воды с карбонатной щелочностью 0–3.5 мг-экв/л и исходным содержанием растворенных фторидов 0–25 мг/л при 20°C

1 – безмагниева морская вода, нагревание в течение 6 ч через 6 мес. после осаждения, 1.9 мг F/л [7]; 2 – то же, через 2, 4 и 6 мес. после осаждения, 0–3.8 мг F/л [7]; 3 – нормальная морская вода, нагревание в течение 6 ч через 10 лет после осаждения, 1.3 мг F/л [51]; 4 – то же, нагревание в течение 1 мес. через 6 мес. после осаждения, 1.9 мг F/л [7]; 5 – то же, нагревание в течение 6 ч через 6 мес. после осаждения, 0–3.8 мг F/л [7]; 6 – то же, через 2, 4 и 6 мес. после осаждения, 0–3.8 мг F/л [7]; 7 – то же, через 70 сут после осаждения, 1.3–9.5 мг F/л [29]; 8 – то же, через 15 мес. после осаждения, 1.3–9.5 мг F/л [29]; 9 – то же, через 15 мес. после осаждения, 25 мг F/л [29]; 10 – то же, через 10 лет после осаждения, 1.3 мг F/л [51]

В безмагниева морской воде свежеосажденные рентгеноаморфные фосфаты кальция быстро переходят в кристаллический апатит, тогда как в естественной морской воде образование кристаллических фаз не наблюдается в течение длительного времени. По данным [51], осажженные в морской воде фосфаты кальция были представлены рентге-

номорфным веществом с высоким содержанием магния. Концентрация растворенных фосфатов составляла ~19 мг Р/л через 16 суток после образования осадка и с течением времени постепенно снижалась, достигая 6.5 мг Р/л через 74 месяца. Одновременно со снижением содержания растворенного фосфора через 20 месяцев в осадке было замечено образование кристаллического фосфата магния, который растворялся при формировании кристаллического апатита, обнаруженного на третий месяц после начала эксперимента, причем замещение фосфата магния апатитом сопровождалось резким снижением концентрации растворенного фосфора до 0.20–0.26 мг Р/л.

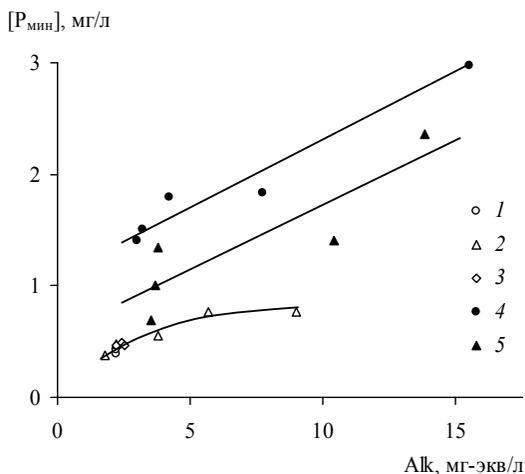


Рис. 2.21. Зависимость растворимости современного океанского фосфорита в морской воде и 0.7 М растворе хлористого натрия от величины карбонатной щелочности при $19 \pm 2^\circ\text{C}$ [2]

1 – нормальная морская вода, 2 – бескарбонатная морская вода с соленостью 35‰ с добавками 0.1 М раствора Na_2CO_3 , 3 – бескарбонатная морская вода с соленостью 35‰ с добавками 1 М раствора NaHCO_3 , 4 – 0.7 М раствор NaCl , 5 – 0.7 М раствор NaCl с добавками CaCO_3 в соотношении 1 : 25

Таким образом, экспериментальное изучение растворимости фосфатов кальция свидетельствует о невозможности их непосредственного осаждения из морской воды. Начало осаждения фосфатов кальция в морской воде происходит при высоких концентрациях растворенного минерального фосфора – порядка 10 мг Р/л, которые не встречаются в водной толще Мирового океана, но наблюдаются в поровых водах осадков высокопродуктивных районов океана [39]. Осаждение фосфатов кальция при более низком содержании минерального фосфора может происходить только при очень низких концентрациях магния, кото-

рые не фиксируются ни в поровых растворах донных отложений морей и океанов, ни тем более в морской воде. Процесс старения свежесоздаваемых фосфатов кальция протекает чрезвычайно медленно, но с достаточной по геологическим меркам скоростью, чтобы в течение 10^3 – 10^5 лет приводить к образованию кристаллических апатитовых фаз с равновесной растворимостью порядка 0.1 – 1 мг Р/л.

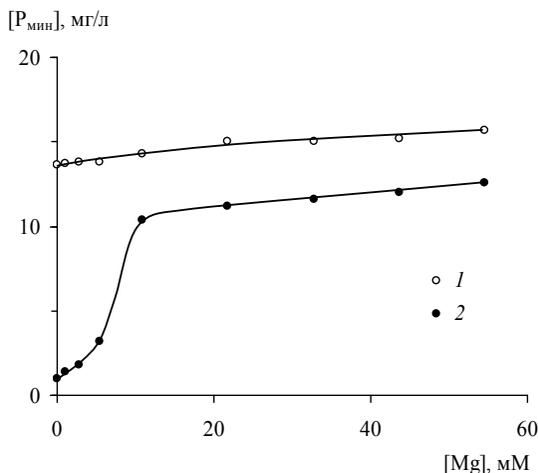


Рис. 2.22. Влияние магния на растворимость фосфатов кальция, осажденных из морской воды с соленостью 35‰ при $pH = 7.95 \pm 0.05$ [7]
1 – 1 сут после осаждения, 2 – 7 сут после осаждения

Кинетика осаждения фосфатов кальция из морской воды. Невозможность хемогенного осаждения фосфатов кальция из морской воды подтверждается экспериментальными данными о величинах индукционных периодов [6, 50].

В экспериментах использовалась искусственная морская вода с соленостью 70‰, которую при интенсивном перемешивании быстро смешивали с равным объемом разбавленных растворов с различными исходными значениями pH и концентрациями фосфатов, фторидов, бикарбонатов и органических веществ. В части опытов, где изучалось влияние магния на кинетику гомогенного осаждения фосфатов кальция, готовилась 70‰ морская вода с разным содержанием магния. Использование 70‰ морской воды и разбавленных растворов позволяло избежать сильного локального пересыщения, которое возникает при добавлении более концентрированных растворов к 35‰ морской воде. После смешения проводилось непрерывное измерение светопропускания растворов до начала его снижения, вызванного образованием твердой фазы

фосфатов кальция. Промежуток времени между смещением и началом осаждения фосфатов кальция соответствовал продолжительности индукционного периода.

Было установлено, что продолжительность индукционного периода уменьшается с ростом величины рН и увеличением исходной концентрации растворенных фосфатов в полном соответствии с теорией Христиансена–Нильсена. Магний ингибирует процесс образования фосфатов кальция за счет комплексообразования с ионами PO_4^{3-} . Растворенные органические вещества не влияют заметным образом на величину индукционного периода.

По экспериментальным данным было получено уравнение, связывающее длительность индукционного периода (τ , мин) с концентрацией фосфатов ($[P_{\text{мин}}]$, М) и величиной рН:

$$\lg \tau = 16.93 - 4.83 \lg [P_{\text{мин}}] - 3.76 \text{pH}. \quad (2.21)$$

При максимально возможных в естественных условиях значениях рН = 8.5 и концентрациях растворенных фосфатов $5 \cdot 10^{-6}$ М продолжительность индукционного периода составляет $3.7 \cdot 10^{10}$ мин или свыше 70 тыс. лет. Очевидно, что за такое время, которое значительно превышает период полного водообмена, ни в одной точке водной толщи Мирового океана не может сохраниться необходимая степень пересыщения. Следовательно, эксперименты по изучению кинетики образования фосфатов кальция также однозначно указывают на невозможность их осаждения непосредственно из морской воды.

Механизм формирования океанских фосфоритов по экспериментальным данным. Экспериментальные данные о растворимости и кинетике осаждения фосфатов кальция существенно ограничивают поле генетических построений. Результаты других экспериментов, в которых изучалась растворимость апатитовых фаз при повышенных значениях карбонатной щелочности растворов, включая морскую воду, позволяют конкретизировать некоторые стороны физико-химического механизма океанского фосфоритообразования.

Характерной чертой распределения фосфатов в поровых растворах донных отложений морей и океанов является увеличение их концентрации с ростом карбонатной щелочности. Можно предположить, что наблюдаемая связь обусловлена деструкцией фосфорсодержащего органического вещества. Однако в поровых водах при высоких значениях щелочности отношение избыточных (по сравнению с придонной морской водой) концентраций Alk и $\text{P} - \text{PO}_4^{3-}$, как правило, больше отношения C/P в планктоне и органическом детрите (рис. 2.23). Отсюда следует, что растворенный фосфор, образующийся при распаде органического вещества, переходит в нерастворимое состояние, в том числе в фосфаты

кальция в случае превышения величины их произведения растворимости. В поровых водах активность растворенных компонентов апатитовой молекулы не является постоянной величиной, поэтому в зависимости от условий могут образовываться апатиты переменного состава.

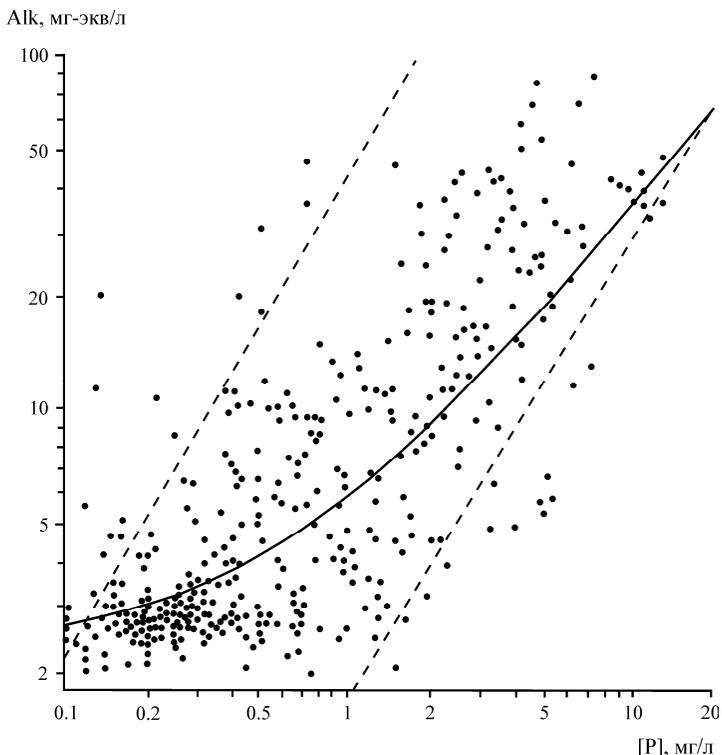


Рис. 2.23. Зависимость между величиной щелочности, фактической концентрацией растворенных фосфатов в поровых водах морей и океанов и концентрацией фосфатов, вычисленной исходя из атомного отношения $C/P = 106$ в растворимых продуктах деструкции органического детрита (сплошная линия)

Известно [52, 63], что изоморфное замещение $CO_3^{2-} \rightarrow PO_4^{3-}$ сопровождается увеличением равновесной концентрации растворенного фосфора. Этот факт А.В. Савенко [27] использовала для объяснения диагенетического перераспределения фосфора в донных отложениях высокопродуктивных районов океана, приводящего к образованию фосфоритовых конкреций.

Р.А. Иенке [52] по экспериментальным данным определил параметры зависимости величины термодинамического произведения растворимости

твердого раствора фторкарбонатапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5.83-0.57x}(\text{CO}_3)_x\text{F}_{2.52-0.3x}$ от степени замещения $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$:

$$\lg L_{\text{FCA}}^0 = 10 \lg \{\text{Ca}^{2+}\} + (5.83 - 0.57x) \lg \{\text{PO}_4^{3-}\} + x \lg \{\text{CO}_3^{2-}\} + (2.52 - 0.3x) \lg \{\text{F}^{-}\}, \quad (2.22)$$

где фигурными скобками обозначены активности растворенных компонентов, x – количество молей CO_3^{2-} в элементарной ячейке апатита. Было установлено, что между логарифмами произведений растворимости фторкарбонатапатита (L_{FCA}^0) и фторапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ (L_{FA}^0) существует линейная связь

$$\lg L_{\text{FCA}}^0 = \lg L_{\text{FA}}^0 + kx, \quad (2.23)$$

где $k = 11.5$, $\lg L_{\text{FA}}^0 = -122.4$. Подстановка (2.23) в (2.22) приводит к следующей зависимости между количеством молей CO_3^{2-} в элементарной ячейке фторкарбонатапатита и составом равновесного раствора:

$$x = \frac{\lg L_{\text{FA}}^0 - 10 \lg \{\text{Ca}^{2+}\} - 5.83 \lg \{\text{PO}_4^{3-}\} - 2.52 \lg \{\text{F}^{-}\}}{\lg \{\text{CO}_3^{2-}\} - k - 0.57 \lg \{\text{PO}_4^{3-}\} - 0.3 \lg \{\text{F}^{-}\}}. \quad (2.24)$$

При типичных для поровых растворов морских осадков концентрациях минерального фосфора от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ М числитель в правой части уравнения (2.24) изменяется от -14.6 до -26.2 . В том же диапазоне $\text{P}_{\text{мин}}$ и Alk от 0.0024 до 0.030 г-экв/л ($\lg \{\text{CO}_3^{2-}\} = -5.7$ и -4.6) знаменатель в уравнении (2.24) также меньше нуля (его величина равна соответственно $\lg \{\text{CO}_3^{2-}\} - 3.3$ и $\lg \{\text{CO}_3^{2-}\} - 4.5$). Отсюда следует, что при обычном для поровых растворов $\text{pH} = 7.6$ абсолютная величина знаменателя с возрастанием щелочности уменьшается и частное становится больше, т.е. величина x растет. Соответствующие вычисления показывают (рис. 2.24), что при фиксированной концентрации растворенных фосфатов увеличение карбонатной щелочности сопровождается ростом содержания карбонат-ионов в кристаллической решетке апатита. Это означает, что увеличение карбонатной щелочности поровых растворов приводит к карбонатизации апатитов и высвобождению фосфора из кристаллической решетки. Поскольку карбонатизация фосфатов кальция приводит к переходу части апатитового фосфора в раствор, природным условием будет соответствовать линия, изображенная на рис. 2.24 пунктиром (точное положение этой линии определяется начальным соотношением масс твердой фазы и раствора).

Величина карбонатной щелочности поровых растворов обычно возрастает по мере удаления от границы раздела 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 $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$,

приводящий к высвобождению фосфора из кристаллической решетки и накоплению растворенных фосфатов в поровых водах. Отсюда следует, что вертикальные градиенты щелочности, возникающие в донных отложениях на стадии раннего диагенеза, создают аналогичные градиенты концентрации растворенного фосфора, а это, в свою очередь, приводит к возникновению потока фосфора из более глубоких слоев осадочной колонки к границе раздела вода–дно. Вблизи этой границы – в зоне низкой растворимости апатита – возникает геохимический барьер для восходящего диагенетического потока растворенного фосфора и происходит переотложение фосфатов кальция. При благоприятных условиях многократно повторяющийся циклический процесс переотложения способен привести к формированию месторождений океанских фосфоритов.

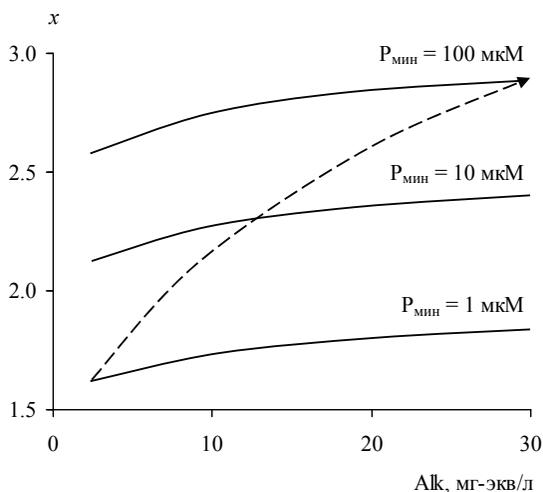


Рис. 2.24. Расчетные зависимости изменения количества молей CO_3^{2-} в элементарной ячейке апатита при увеличении карбонатной щелочности поровых растворов донных отложений с $\text{pH} = 7.6$ и различным содержанием растворенного минерального фосфора [27]

Пунктиром обозначено направление процесса карбонатизации в природных условиях

Данная модель физико-химического механизма фосфоритообразования подтверждается наблюдениями [53], которые показывают, что с течением времени и, следовательно, с глубиной степень карбонатизации апатитов увеличивается. Это означает, что одновременно с увеличением карбонатной щелочности растет карбонатизация 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 сопровождаться растворением рассеянных фосфатов кальция и переотложением их в вышележащих слоях осадка.

2.3.2.2. Железомарганцевые конкреции

В Мировом океане железомарганцевые конкреции (ЖМК), в основной массе состоящие из оксигидроксидов марганца и железа, а также нерудного материала вмещающих осадков, встречаются практически повсеместно, однако наибольшее распространение они имеют в глубоководных районах ложа, характеризующихся самыми низкими скоростями осадконакопления. Здесь ЖМК располагаются преимущественно на поверхности дна, хотя встречаются и в толще осадков. Среди марганцевых минералов в ЖМК преобладает диоксид марганца MnO_2 , содержащий, как правило, <10% MnO . Не исключено также присутствие трехвалентного марганца, что, однако, не имеет однозначного подтверждения. Железо в форме оксигидроксидов практически полностью присутствует в ЖМК в трехвалентном состоянии.

Расположение ЖМК на поверхности дна рассматривалось многими авторами как однозначное свидетельство того, что морская вода находится в состоянии насыщения по отношению к оксигидроксидам марганца (IV) и железа (III). Этому способствовало сложившееся в аналитической и неорганической химии представление о практической нерастворимости MnO_2 и $Fe(OH)_3$. Однако для веществ, считающихся в химии “практически нерастворимыми”, растворимость на уровне десятков мкг/л – вполне обычное явление. В геохимии же такая растворимость в большинстве случаев значительно превосходит концентрацию растворенных форм микроэлементов в природных водах. В силу этого химическая и геохимическая интерпретации данных о растворимости минеральных фаз могут существенно различаться.

Г.А. Свейн с соавторами [59] изучили растворимость диоксида марганца с рутилоподобной структурой в водной среде, через которую пропускался газообразный азот. При $pH \geq 7$ концентрация марганца в растворе составляла ~0.1–0.2 мг/л, тогда как в кислой среде при $pH < 5$ наблюдалось заметное увеличение растворимости. На основе полученных экспериментальных данных был сделан вывод о том, что растворимость MnO_2 обусловлена присутствием в растворах четырехвалентного марганца. Систематическое изучение растворимости синтезированных разными способами оксигидроксидов марганца (IV) и природных океанских ЖМК [31, 32, 37, 38] подтвердило факт их относительно высокой растворимости (рис. 2.25), существенно превышающей содержание растворенного марганца в водах Мирового океана.

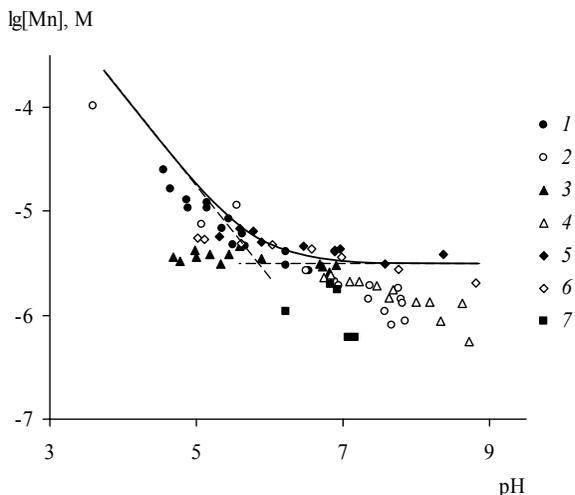


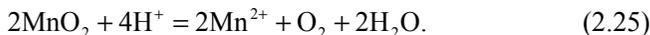
Рис. 2.25. Растворимость диоксида марганца и ЖМК в водных растворах при температуре 20–24°C [31, 32, 37, 38]

1 – химический реактив $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{MnO}_{1.98 \pm 0.01}$), нормальная морская вода, время экспозиции 4 мес.; 2 – то же, 0.2 М раствор Na_2SO_4 ; 3 – образец НЖ ($\text{MnO}_{1.99 \pm 0.01}$), 0.7 М раствор NaCl , время экспозиции 6 ч.; 4 – то же, 0.2 М раствор Na_2SO_4 , время экспозиции 1.5 года; 5 – образец А ($\text{MnO}_{1.995 \pm 0.01}$), 0.7 М раствор NaCl , время экспозиции 2 года; 6 – образец Б ($\text{MnO}_{1.98 \pm 0.01}$), 0.7 М раствор NaCl , время экспозиции 2 года; 7 – образцы ЖМК из Тихого океана, нормальная морская вода, время экспозиции 4 мес.

Образец НЖ синтезирован путем восстановления 0.01 М раствора KMnO_4 на фоне нормальной морской воды 0.01 N раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при 10%-ном избытке KMnO_4 . Образцы А и Б синтезированы путем восстановления 0.01 М раствора KMnO_4 1 М раствором MnCl_2 при 7%-ном избытке соответственно KMnO_4 или MnCl_2

Сплошная линия соответствует теоретической растворимости MnO_2 , рассчитанной на основе гипотезы о существовании в водных растворах гидроксокомплексов $\text{Mn}(\text{OH})_4^0$ и $\text{Mn}(\text{OH})_3^-$

Все экспериментальные данные показывают несоответствие зависимости $[\text{Mn}] - \text{pH}$, вытекающей из традиционных представлений о присутствии в растворах только двухвалентного марганца, согласно которым уравнение реакции растворения MnO_2 записывается в виде



Из (2.25) следует, что снижение величины pH на единицу должно приводить к 100-кратному увеличению концентрации растворенного марганца, чего не наблюдается, причем, по данным ЭПР, Mn^{2+} составляет только часть растворенного марганца [21]. В то же время экспериментальные данные удовлетворительно описываются на основе гипотезы о существовании в водных растворах гидроксокомплексов четырехвалентного марганца: $\text{Mn}(\text{OH})_4^0$ и $\text{Mn}(\text{OH})_3^-$ [34, 36].

С уменьшением степени окисленности марганца растворимость оксигидроксидов увеличивается (рис. 2.26). При этом зависимость концентрации растворенного марганца от величины рН имеет для всех твердых фаз одну и ту же форму: в кислой области с ростом рН растворимость резко снижается, а затем выходит на плато, оставаясь неизменной вплоть до сильнощелочной среды с рН = 10–12 (рис. 2.27). Значение рН, при котором концентрация марганца становится независимой от кислотности раствора, оказывается тем больше, чем ниже степень окисленности оксигидроксида марганца. Химический анализ оксигидроксидами марганца в начале и в конце опытов показал, что даже в кислой среде, где диспропорционирование нестехиометрических фаз должно быть максимальным, изменение степени окисленности марганца не происходит [20].

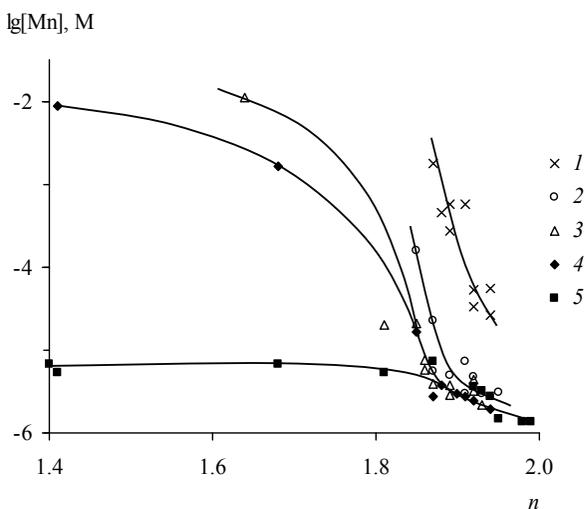


Рис. 2.26. Зависимость растворимости оксигидроксидами марганца (IV) при 20°C от степени окисленности (n) при разных величинах рН раствора [20]
рН: 1 – 1.5, 2 – 3.0, 3 – 5.0, 4 – 6.0, 5 – 8.0

Относительно высокая растворимость оксигидроксидами марганца (IV) подтверждается экспериментами [61]. В этих опытах проводилась аэрация выкаченной из-под земли прибрежной морской воды с низкой исходной концентрацией растворенного кислорода (0.23 мг O_2 /л) и высоким содержанием растворенного марганца (680 мкг Mn/л). После насыщения морской воды кислородом до 6.0–6.5 мг O_2 /л наблюдалось образование бернессита и тодорокита, сопровождавшееся уменьшением концентрации растворенного марганца до 16–26 мкг Mn/л, т.е. именно

до таких концентраций, которые наблюдались В.С. Савенко [32] в опытах по изучению растворимости ЖМК в морской воде.

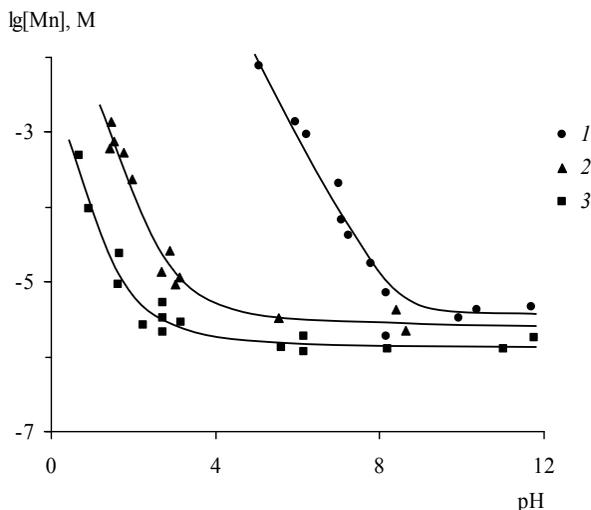


Рис. 2.27. Зависимость растворимости оксигидроксидов марганца (IV) с разной степенью окисленности от величины pH раствора при 20°C [20]
 1 – $\text{MnO}_{1.41-1.68}$, 2 – $\text{MnO}_{1.81}$, 3 – $\text{MnO}_{1.93}$

С выводом о достаточно большой растворимости оксигидроксидов марганца (IV), казалось бы, не согласуются данные радиохимических исследований, показывающие практически полное удаление радиоактивной метки $^{54}\text{Mn}^{2+}$ из раствора, находящегося в контакте с MnO_2 . Обычно это рассматривается как свидетельство ничтожной растворимости MnO_2 и даже используется для расчета скорости роста ЖМК [46, 55]. В.С. Савенко с соавторами [40] провели аналогичные эксперименты и также наблюдали практически полное удаление $^{54}\text{Mn}^{2+}$ из морской воды, находящейся в контакте с синтетическим оксигидроксидом марганца состава $\text{MnO}_{1.98}$ (рис. 2.28). Однако растворимость синтезированной фазы, измеренная по концентрации стабильного марганца в растворе, находилась в пределах 80–120 мкг Мп/л, что опровергает представления о ничтожной растворимости диоксида марганца. Причиной несогласованности выводов является то, что в экспериментах с радиоактивным индикатором не принимался во внимание процесс изотопного обмена



который приводит к удалению $^{54}\text{Mn}^{2+}$ из раствора, несмотря на относительно высокую растворимость диоксида марганца.

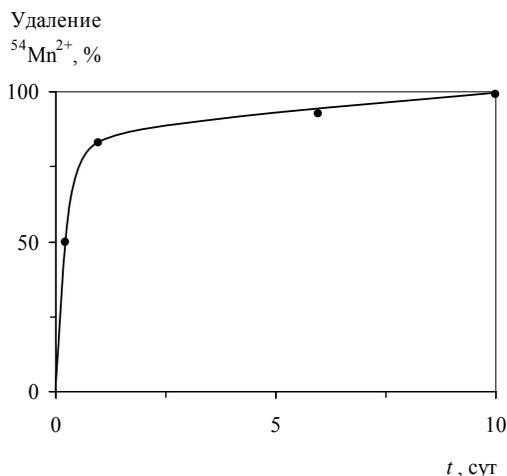


Рис. 2.28. Удаление $^{54}\text{Mn}^{2+}$ из морской воды, находящейся в контакте с оксигидроксидом марганца состава $\text{MnO}_{1.98}$ [40]

Таким образом, по экспериментальным данным, концентрация марганца в равновесных с MnO_2 и ЖМК растворах составляет порядка 20–200 мкг $\text{Mn}/\text{л}$, что в 1000–10 000 раз больше содержания растворенного марганца в природной морской воде. Воды Мирового океана являются сильно недосыщенными в отношении диоксида марганца, который в силу этого не может образовываться в водной толще химическим путем. Необходимую степень концентрирования растворенного марганца может обеспечить только деятельность живых организмов, в частности железобактерий, способных создавать локальное пересыщение в сильно недосыщенной среде. Накопление же на дне океана ЖМК, которые исходя из их относительно высокой растворимости должны растворяться в морской воде, объясняется смещением динамического равновесия растворение–осаждение в сторону последнего [35]. Экспериментальные данные, подтверждающие микробиологический генезис океанских ЖМК, будут подробнее рассмотрены в главе 6.

2.4. ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 2

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

3. *Батурич Г.Н., Савенко В.С.* О растворимости фосфатов кальция в морской воде // *Геохимия*. 1985. № 4. С. 548–553.
4. *Баикин В.Н., Касимов Н.С.* Биогеохимия. М.: Научный мир, 2004. 648 с.
5. *Берестова З.Я., Константинопольская М.В., Каргин В.А.* Об образовании кристаллических алюмосиликатов // *Коллоидный журн.* 1957. Т. 19. № 2. С. 138–141.
6. *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.
7. *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.
8. *Дмитриенко О.И., Каргин В.А.* Искусственное выветривание и синтез минералов при электродиализе // *Коллоидный журн.* 1951. Т. 13. № 4. С. 259–266.
9. *Ершов Ю.А., Плетнева Т.А.* Механизмы токсического действия неорганических соединений. М.: Медицина, 1989. 272 с.
10. *Иванов Б.Н., Севастьянов Е.М., Шутов Ю.И. и др.* Первые результаты экспериментального исследования карстовой денудации в СССР // *Геологич. журн.* 1983. Т. 43. № 3. С. 124–127.
11. *Казаков А.В.* Химическая природа фосфатного вещества фосфоритов и их генезис // *Тр. НИИ по удобрениям и инсектофунгицидам*. 1937. Вып. 139. 74 с.
12. *Кафаров В.В.* Основы массопередачи. М.: Высшая школа, 1962. 655 с.
13. *Лебедев А.Л., Лехов А.В.* Кинетика растворения природного гипса в воде при 5–25°C // *Геохимия*. 1989. № 6. С. 865–874.
14. *Левич В.Г.* Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959. 699 с.
15. *Матвеева Л.А., Рождественская З.С.* О процессах разложения минералов и выносе алюминия гуминовыми кислотами // *Кора выветривания*. Вып. 12. М.: Наука, 1973. С. 233–272.
16. *Мельник Ю.П.* Термодинамические константы для анализа условий образования железных руд. Киев: Наукова думка, 1972. 195 с.
17. *Педро Ж.* Экспериментальные исследования геохимического выветривания кристаллических пород. М.: Мир, 1971. 252 с.
18. *Петросян В.С.* Физико-химические стандарты и целевые показатели качества воды: российский опыт // *Водные ресурсы: мониторинг и охрана*. М.: Изд-во МГУ, 1999. С. 63–74.
19. *Покровский О.С., Савенко В.С.* Экспериментальное определение общего коэффициента активности магния в морской воде // *Океано-*

- логия. 1992. Т. 32. № 6. С. 1042–1050.
20. *Покровский О.С., Савенко В.С.* Взаимодействие нестехиометрических окислов марганца с водными растворами: растворимость и редокс равновесия // *Геохимия*. 1995. № 2. С. 239–250.
 21. *Покровский О.С., Савенко В.С., Тимофеев К.Н.* Растворимость MnO_2 и формы нахождения марганца в водных растворах // *Докл. Акад. наук*. 1997. Т. 354. № 3. С. 378–381.
 22. *Пономарева В.В., Рагим-Заде А.И.* Сравнительное изучение фульвокислот и гуминовых кислот как агентов разложения силикатных минералов // *Почвоведение*. 1969. № 3. С. 26–36.
 23. *Робинсон Р., Стокс Р.* Растворы электролитов. М.: ИЛ, 1963. 646 с.
 24. *Савенко А.В.* Экспериментальное определение толщины диффузионного пограничного слоя в придонных горизонтах Можайского водохранилища // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физика. Астрономия*. 2001. № 4. С. 68–69.
 25. *Савенко А.В.* Растворимость UO_2HPO_4 в морской воде // *Радиохимия*. 2006. Т. 48. № 1. С. 150–152.
 26. *Савенко А.В.* Оценка степени насыщения вод устьевой области Волги по карбонату кальция // *Материалы XVII Международн. науч. конф. (Школы) по морской геологии “Геология морей и океанов”*. 12–16 ноября 2007 г. Т. III. М.: ГЕОС, 2007. С. 179–181.
 27. *Савенко А.В.* Физико-химический механизм образования современных диагенетических фосфоритов в океане // *Докл. Акад. наук*. 2008. Т. 418. № 4. С. 526–529.
 28. *Савенко А.В., Копейкин И.А.* Мобилизация алюминия из основных породообразующих минералов при закислении поверхностных вод // *Тез. докл. науч. конф. “Ломоносовские чтения” 2007 года. Секция геол.* <http://geo.web.ru/db/msg.html?mid=1178466&uri=savenko.html>.
 29. *Савенко В.С.* Экспериментальное изучение условий хемогенного осаждения фосфатов кальция из морской воды // *Докл. АН СССР*. 1978. Т. 243. № 5. С. 1302–1305.
 30. *Савенко В.С.* Об особенностях геохимии фтора в иловых водах высокопродуктивных районов океана // *Геохимия*. 1983. № 12. С. 1791–1795.
 31. *Савенко В.С.* О растворимости двуокиси марганца в водных растворах // *Геохимия*. 1985. № 3. С. 416–419.
 32. *Савенко В.С.* О растворимости железо-марганцевых конкреций // *Изучение взаимодействия в системе “вода – донные отложения”*. Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1987. С. 124–125.
 33. *Савенко В.С.* Поверхностное натяжение и избыточная свободная энергия тонкодисперсных минералов // *Геохимия*. 1987. № 11. С. 1628–1636.

34. *Савенко В.С.* О четырехвалентном марганце в водных растворах // Докл. АН СССР. 1988. Т. 303. № 5. С. 1228–1230.
35. *Савенко В.С.* Почему не растворяются глубоководные железо-марганцевые конкреции? // Океанология. 1989. Т. 29. № 2. С. 270–272.
36. *Савенко В.С.* О формах нахождения марганца в морской воде // Геохимия. 1990. № 6. С. 842–851.
37. *Савенко В.С.* О механизме образования железо-марганцевых конкреций // Геохимия. 1990. № 7. С. 1040–1043.
38. *Савенко В.С.* О процессах формирования железо-марганцевых конкреций (физико-химический анализ) // Геохимия. 1990. № 8. С. 1151–1160.
39. *Савенко В.С.* Основные закономерности поведения фосфора в поровых водах морских и океанских осадков // Литология и полезные ископаемые. 1990. № 5. С. 33–49.
40. *Савенко В.С., Батулин Г.Н., Сапожников Ю.А.* Поглощение марганца-54 диоксидом марганца из морской воды // Тез. докл. XI Международн. школы морской геологии “Геология морей и океанов”. Т. 1. М.: Изд-во РАН, 1994. С. 144.
41. *Савенко В.С., Савенко А.В.* О формах нахождения хрома (III) и хрома (VI) в морской воде // Геохимия. 1999. № 5. С. 549–555.
42. *Савенко В.С., Савенко А.В.* Физико-химический анализ процессов современного океанского фосфоритообразования. М.: ГЕОС, 2005. 142 с.
43. *Савенко В.С., Шаталов И.А.* Растворимость атакамита и физико-химическое состояние меди в морской воде // Геохимия. 1998. № 8. С. 842–847.
44. *Савенко В.С., Шаталов И.А.* Растворимость минералов и формы нахождения свинца в морской воде // Океанология. 2000. Т. 40. № 4. С. 527–534.
45. *Самчук А.И., Сущик Ю.Я.* Изучение растворимости и комплексообразования в системе гидроксид циркония – фульвовые кислоты – вода и роль этих процессов при миграции циркония в природных водах // Геохимия. 1986. № 4. С. 549–554.
46. *Тихомиров В.Н.* Исследования состояния и сорбционного поведения металлов на границе вода–дно методом меченых атомов // Железо-марганцевые конкреции центральной части Тихого океана. М.: Наука, 1986. С. 270–283.
47. *Шварцев С.Л.* Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: Недра, 1999. 366 с.
48. *Atlas E.L., Pytcowicz R.M.* Solubility behaviour of apatites in seawater // Limnol. and Oceanogr. 1977. V. 22. № 2. P. 290–300.
49. *Brantley S.L.* Kinetic of dissolution and precipitation – Experimental and field results // Water–Rock Interaction. Rotterdam: Balkena, 1992. P. 3–6.

50. *Golubev S.V., Pokrovsky O.S., Savenko V.S.* Unseeded precipitation of calcium and magnesium phosphate from modified seawater solutions // *J. of Crystal Growth*. 1999. V. 205. P. 354–360.
51. *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.
52. *Jahnke R.A.* The synthesis and solubility of carbonate fluorapatite // *Amer. J. Sci.* 1984. V. 284. № 1. P. 58–78.
53. *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.
54. *Martin J.M., Meybeck M.* Elemental mass-balance of material carried by major world rivers // *Marine Chem.* 1979. V. 7. № 2. P. 173–206.
55. *Michard M.G.* Depot de traces de manganese par oxydation // *C.R. Acad. Sci. Paris*. 1969. T. 269. Ser. D. № 19. P. 1811–1814.
56. *Postma D.* Concentration of Mn and separation from Fe in sediments – I. Kinetics and stoichiometry of the reaction between birnessite and dissolved Fe(II) at 10°C // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1985. V. 49. № 4. P. 1023–1033.
57. *Roberson C.E.* Solubility implications of apatite in seawater // *US Geol. Surv. Prof. Paper*. 1966. V. 550-D. P. 178–185.
58. *Santschi P.H., Bower P., Nyffeler U.P.* Estimates of the resistance to chemical transport posed by the deep-sea boundary layer // *Limnol. and Oceanogr.* 1983. V. 28. № 5. C. 899–912.
59. *Swain H.A., Lee C., Rozelle R.B.* Determination of the solubility of manganese hydroxide and manganese dioxide at 25°C by atomic absorption spectrometry // *Analit. Chem.* 1975. V. 47. № 7. P. 1135–1137.
60. *Swoboda-Colberg N.G., Drever J.I.* Mineral dissolution rates: A comparison of laboratory and field studies // *Water–Rock Interaction*. Rotterdam: Balkema, 1992. P. 115–118.
61. *Takematsu N., Sato Y., Okabe S.* The formation of todorokite and birnessite in sea water pumped from under ground // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1984. V. 48. № 5. P. 1099–1106.
62. *Turpault M.-P., Augusto L., Bonnaud P., Ranger J.* Evolution of the weathering rate of a labradorite feldspar introduced in acid soils over nine years // *Mineral. Mag.* 1998. V. 62A. P. 1555–1556.
63. *Verbeek R.M.H., Thun H.P., Driessens F.C.M.* Solubility behaviour of defective fluorapatite and fluorhydroxyapatites // *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* 1980. V. 84. P. 159–163.
64. *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.

Глава 3

СОРБЦИЯ И ДЕСОРБЦИЯ

Адсорбцией называется явление изменения концентраций компонентов на границе раздела фаз, обусловленное различным энергетическим состоянием атомов (молекул, ионов) внутри и на поверхности фаз. Помимо адсорбции, относящейся к классу поверхностных явлений, выделяют также абсорбцию, которая представляет собой процесс поглощения объемной фазой каких-либо компонентов из других, находящихся с ней во взаимодействии фаз. Совокупность адсорбции и абсорбции принято называть сорбцией; процесс, противоположный сорбции, – десорбцией. Поскольку используемые методики экспериментальных исследований часто не позволяют раздельно определять вклады адсорбционных и абсорбционных процессов, в этих случаях целесообразно пользоваться общим термином “сорбция”.

3.1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Граница раздела обладает определенной физической толщиной и может рассматриваться как самостоятельная поверхностная фаза со специфическим составом, изменяющимся в зависимости от расстояния между объемными фазами. В силу незначительной толщины границы раздела, не превышающей в случае твердых тел и жидкостей, как правило, 10^{-7} – 10^{-6} см, непосредственное изучение строения и состава поверхностных фаз сопряжено с серьезными техническими трудностями. Поэтому величину сорбции обычно определяют по разности исходной и конечной концентраций поглощаемого вещества в растворе (газовой фазе).

При описании адсорбции широко используются модельные представления. В частности, для границы раздела вода – твердая фаза, имеющей для геохимии наибольшее значение, хорошие результаты дает простая модель “активных поверхностных центров”, позволяющая рассматривать адсорбцию как химическую реакцию, ограниченную величиной максимальной адсорбции единицей площади поверхности твердой фазы. В рамках этой модели предполагается, что на поверхности твердой фазы находятся свободные активные центры X , с которыми взаимодействует растворенное вещество A , образуя, согласно реакции



поверхностный адсорбционный комплекс A_mX . В соответствии с законом действующих масс термодинамическая константа равновесия K_A^0 реакции (3.1) равна

$$K_A^0 = \frac{[A_mX]f_{A_mX}}{[A]^m f_A^m [X]f_X}, \quad (3.2)$$

где квадратными скобками обозначены концентрации (объемная концентрация для растворенного компонента A и удельные поверхностные концентрации для X и A_mX); f_A , f_X и f_{A_mX} – коэффициенты активности соответствующих компонентов. При условии постоянства количества свободных и занятых активных поверхностных центров, приходящихся на единицу площади поверхности твердой фазы:

$$[A_mX] + [X] = \Gamma_{\infty(X)}, \quad (3.3)$$

где $\Gamma_{\infty(X)}$ – величина максимальной удельной адсорбции, уравнение (3.2) преобразуется к виду

$$\Gamma_A = m[A_mX] = \frac{m\Gamma_{\infty(X)}K_A^0[A]^m f_A^m f_X}{f_{A_mX} \left(1 + K_A^0[A]^m \frac{f_A^m f_X}{f_{A_mX}} \right)} = \frac{m\Gamma_{\infty(X)}}{1 + \frac{f_{A_mX}}{K_A^0[A]^m f_A^m f_X}}. \quad (3.4)$$

При $m = f_A = f_X = f_{A_mX} = 1$ частным случаем уравнения (3.4) является уравнение изотермы сорбции Лэнгмюра:

$$\Gamma_A = \frac{\Gamma_{\infty(X)}K_A^0[A]}{1 + K_A^0[A]}; \quad (3.5)$$

при $\frac{m\Gamma_{\infty(X)}K_A^0 f_A^m f_X}{f_{A_mX}} = \alpha = const$ и $\frac{K_A^0 f_A^m f_X}{f_{A_mX}} \ll 1$ – уравнение изотермы

сорбции Фрейндлиха:

$$\Gamma_A = \alpha[A]^m. \quad (3.6)$$

Для неорганических сорбентов размеры активных поверхностных центров обычно несильно отличаются от размеров сорбируемых компонентов и в этом случае $m = 1$.

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



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

$$K_{B/A}^0 = \frac{[A_m X] f_{A_m X} [B]^n f_B^n}{[B_n X] f_{B_n X} [A]^m f_A^m}. \quad (3.8)$$

Условие отсутствия свободных активных центров означает, что

$$[A_m X] + [B_n X] = \Gamma_{\infty(X)}, \quad (3.9)$$

и подстановка (3.9) в (3.8) приводит к уравнению для величины адсорбции компонента A в присутствии второго растворенного компонента B :

$$\Gamma_A = m[A_m X] = \frac{m\Gamma_{\infty(X)} K_{B/A}^0 \left(\frac{[A]^m f_A^m f_{B_n X}}{[B]^n f_B^n f_{A_m X}} \right)}{1 + K_{B/A}^0 \left(\frac{[A]^m f_A^m f_{B_n X}}{[B]^n f_B^n f_{A_m X}} \right)} = \frac{m\Gamma_{\infty(X)}}{1 + \left(\frac{1}{K_{B/A}^0} \right) \frac{[B]^n f_B^n f_{A_m X}}{[A]^m f_A^m f_{B_n X}}}. \quad (3.10)$$

Уравнение (3.10) легко распространяется на случай адсорбции из многокомпонентных растворов:

$$\Gamma_A = \frac{m\Gamma_{\infty(X)}}{1 + \sum_I \left(\frac{1}{K_{I/A}^0} \right) \frac{[I]^n f_I^n f_{A_m X}}{[A]^m f_A^m f_{I_n X}}}. \quad (3.11)$$

Из уравнений (3.4) и особенно (3.11) следует, что для описания адсорбционных равновесий необходимо уметь рассчитывать коэффициенты активности растворенных компонентов и поверхностных адсорбционных комплексов, а также иметь способ определения по экспериментальным данным значений показателей степени (m , n). При современном состоянии знаний могут быть вычислены только коэффициенты активности компонентов раствора. Коэффициенты активности поверхностных адсорбционных центров являются функциями потенциальной энергии взаимодействия адсорбированных атомов (молекул, ионов) с атомами (молекулами, ионами) поверхностной и объемной фаз, и, следовательно, их величины зависят непосредственно от состава поверхностной фазы, в том числе от адсорбции всех компонентов. Теория, позволяющая с необходимой точностью рассчитывать коэффициенты активности адсорбированных компонентов, в настоящее время отсутствует. Также не просто из экспериментальных данных по изотермам адсорбции определить показатели степени m и n , если, конечно, не ограничиться областью низких концентраций адсорбата, в которой можно пренебречь членами, содержащими показатель степени n . Кроме того, необходимо учитывать, что реакции (3.1) и (3.7) соответствуют адсорбции на одном типе активных поверхностных центров, в то время как многие природные минералы являются полифункциональными сорбентами с двумя и

более типами активных поверхностных центров, которые обладают различными химическими и энергетическими свойствами.

Если сорбент является полифункциональным, общая величина сорбции компонента A ($\Sigma\Gamma_A$) складывается из сорбции этого компонента на всех присутствующих в данной фазе типах активных поверхностных центров (1, 2, ..., q):

$$\Sigma\Gamma_A = \Gamma_{A(1)} + \Gamma_{A(2)} + \dots + \Gamma_{A(q)}. \quad (3.12)$$

Наложение изотерм сорбции на различных адсорбционных центрах приводит к сложной форме зависимости величины сорбции от концентрации (активности) компонента в растворе (рис. 3.1).

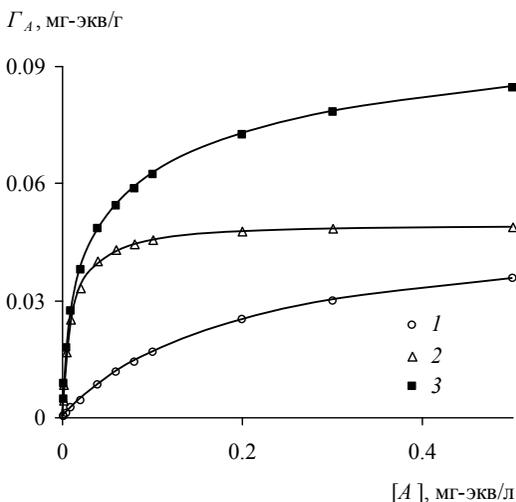


Рис. 3.1. Изотерма сорбции компонента A на сорбенте, имеющем два типа активных поверхностных центров: $\Gamma_{\infty(1)} = 0.05$ мг-экв/г, $K_1 = 5$ л/моль и $\Gamma_{\infty(2)} = 0.05$ мг-экв/г, $K_2 = 100$ л/моль

1 – $\Gamma_{A(1)}$, 2 – $\Gamma_{A(2)}$, 3 – $\Sigma\Gamma_A = \Gamma_{A(1)} + \Gamma_{A(2)}$

Общая скорость процесса сорбции (десорбции) определяется скоростями всех стадий массопереноса в растворе и сорбенте, а также скоростью химической реакции образования A_mX (3.7). Если скорость одной из стадий намного меньше всех остальных, то она определяет общую скорость протекания процесса сорбции. Например, при внешнедиффузионной кинетике сорбции лимитирующей стадией является конвективно-диффузионный массоперенос в растворе; при внутридиффузионной кинетике – диффузионный массоперенос в объемной фазе сорбента. Характерным признаком внутридиффузионной кинетики сорбции, отлича-

ющим ее от внешнедиффузионной кинетики, является независимость кинетических кривых от скорости движения (перемешивания) и концентрации раствора [9]. Поскольку для совершения акта адсорбции необходим переход активного центра в свободное состояние, скорость собственно химической реакции адсорбции становится лимитирующей стадией при достаточно больших энергиях активации адсорбционного комплекса.

В зависимости от соотношения величин энергии активации реакций адсорбции ($E^\#$) и термодинамической температуры ($\theta = kT$, где k – постоянная Больцмана, T – температура в шкале Кельвина) различают обратимую и необратимую сорбцию. При $E^\#/\theta \gg 1$ сорбция необратима, поскольку в этом случае перестройка адсорбционных центров происходит чрезвычайно редко и переход к новому состоянию равновесия осуществляется медленно. При $E^\#/\theta \leq 1$ сорбция обратима благодаря высокой частоте активизации адсорбционных центров и быстрому установлению равновесия.

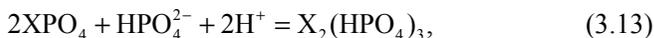
3.2. МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ–ДЕСОРБЦИИ

При экспериментальном изучении сорбционно-десорбционных процессов необходимо стремиться к соблюдению ряда правил, способствующих получению достоверных результатов и их правильной интерпретации.

Прежде всего, при любых исследованиях необходимо проводить кинетические эксперименты по определению времени установления постоянного состава растворов или, что бывает значительно реже из-за большей трудоемкости операций, постоянного состава адсорбированных компонентов. Это время не всегда соответствует времени достижения истинного равновесия. Часто приближение к равновесию происходит с такой скоростью, что при обычной длительности экспериментов изменения состава раствора не выходят за пределы точности аналитических определений. При адсорбции на природных минеральных фазах время достижения квазистационарных концентраций изменяется, как правило, от нескольких минут до нескольких суток [10, 29, 40 и др.].

Иногда кинетические факторы являются причиной изменения формы изотерм адсорбции во времени. Например, при изучении сорбции минерального фосфора на гидроксиде железа из воды Можайского водохранилища было обнаружено [26], что при типичной и простой кинетике процесса (рис. 3.2) вид изотермы сорбции в течение 22 суток кардинально изменился от классической формы изотермы Лэнгмюра до

сложной кривой с двумя плато (рис. 3.3). Наблюдаемые особенности изменения формы изотермы сорбции во времени могут быть объяснены на основе предположения, что относительная скорость адсорбции ионов PO_4^{3-} больше, чем HPO_4^{2-} , и в области высоких концентраций фосфатов происходит изменение состава поверхностного адсорбционного комплекса согласно реакции



где X – атом Fe^{3+} на поверхности твердой фазы. Реакция (3.13) объясняет как рост 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-} на три адсорбированных иона HPO_4^{2-} .

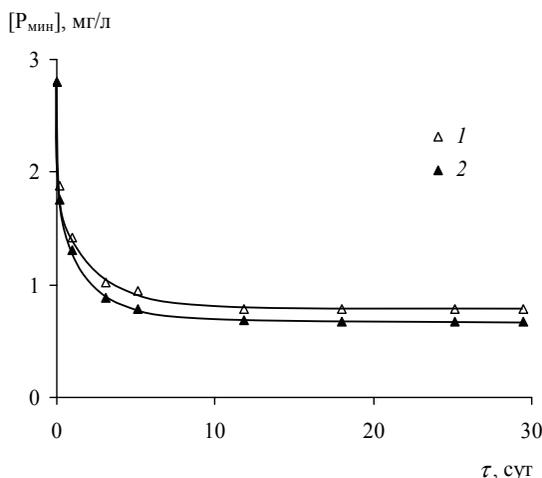


Рис. 3.2. Кинетика сорбции минерального фосфора на гидроксиде железа из воды Можайского водохранилища [26]

1 – pH = 8.02, 2 – pH = 8.25

Во многих экспериментальных работах отмечалось влияние на величину адсорбции отношения масс раствора и сорбента [28]. Этот факт не подвергается сомнению, однако существование данной зависимости не имеет теоретического обоснования. Поэтому не вполне ясно, является ли отношение масс сорбента и раствора независимым фактором адсорбции или же оно влияет опосредованно через известные параметры адсорбционного равновесия. Некоторые данные свидетельствуют в пользу второго предположения. В частности, при изучении адсорбции минерального фосфора на кальците и арагоните из морской воды было

отмечено [17], что с увеличением количества твердой фазы, добавляемой к единице объема раствора, происходило небольшое, но закономерное снижение величины рН (рис. 3.4):

$$\text{pH} = 7.89 - 0.0193m_{\text{CaCO}_3}, \quad r = -0.91, \quad (3.14)$$

где m_{CaCO_3} – масса навески (г/л) кальцита или арагонита с удельной площадью поверхности соответственно 0.45 и 0.43 м²/г.

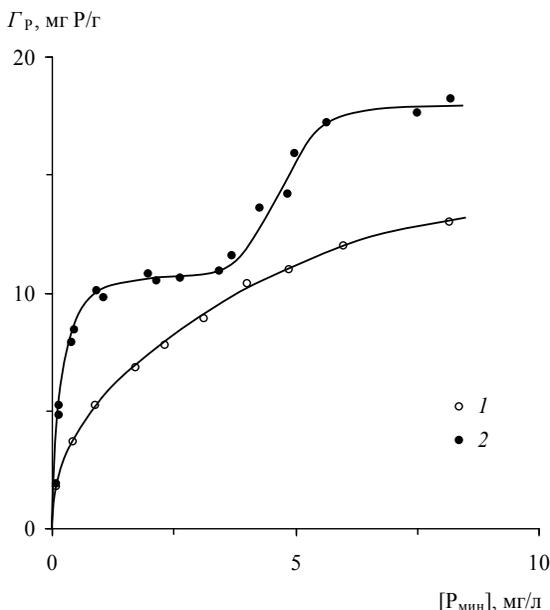


Рис. 3.3. Изотермы сорбции минерального фосфора на гидроксиде железа из воды Можайского водохранилища [26]

1 – через 1 сут, рН = 8.10±0.03; 2 – через 22 сут, рН = 8.40±0.03

Зависимость удельной сорбции минерального фосфора (Γ_P , моль P/г CaCO_3) от его равновесной концентрации в растворе ($[P_{\text{мин}}]$, М) и величины рН описывалась уравнением

$$\lg \Gamma_P = A + 0.5 \lg [P_{\text{мин}}] + \text{pH}, \quad r = 0.95, \quad (3.15)$$

где A – постоянная величина, равная -11.93 для кальцита и -11.72 для арагонита, и соответствовала форме изотермы Фрейндлиха

$$\Gamma_P = K [P_{\text{мин}}]^m, \quad (3.16)$$

где $m = 0.5$, $K = 10^{4+\text{pH}}$. Подстановка (3.14) в (3.15) приводит к зависимости адсорбции от соотношения масс CaCO_3 и раствора:

$$\lg \Gamma_p = A' + 0.5 \lg [P_{\text{мин}}] - 0.0193 m_{\text{CaCO}_3}, \quad (3.17)$$

где $A' = A + 7.89$, которая, однако, является артефактом, поскольку на адсорбцию фосфатов влияет не соотношение масс сорбента и раствора, а величина pH в соответствии с теорией адсорбции (рис. 3.5).

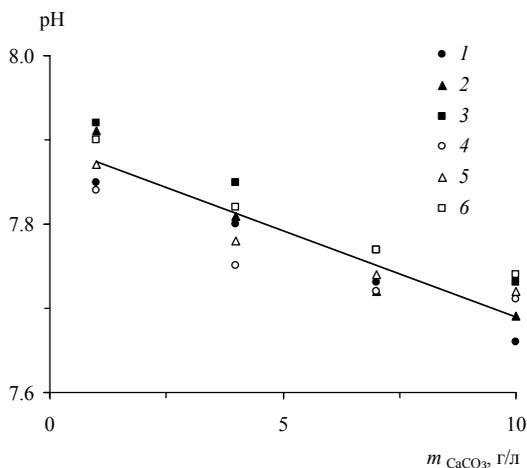


Рис. 3.4. Зависимость величины pH от массы навески CaCO_3 [17]

Здесь и на рис. 3.5: 1–3 – кальцит, концентрация минерального фосфора в исходном растворе 2.0, 2.9 и 5.0 мкМ; 4–6 – арагонит, концентрация минерального фосфора в исходном растворе 2.0, 2.9 и 5.0 мкМ

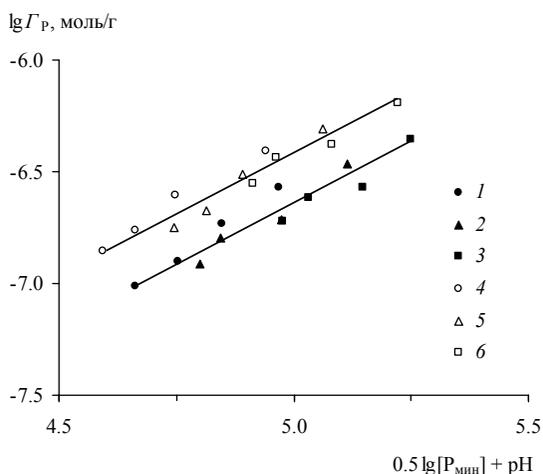
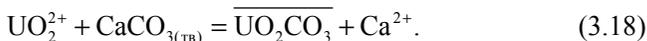


Рис. 3.5. Зависимость удельной сорбции минерального фосфора на карбонате кальция от его равновесной концентрации в растворе и величины pH [17]

Другим примером, показывающим независимость адсорбционного равновесия от соотношения масс сорбента и раствора, могут служить результаты экспериментов [15] по изучению адсорбции уранила на кальците из растворов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Предполагалось, что адсорбция уранила происходит в результате образования поверхностного комплекса UO_2CO_3 и вытеснения в раствор ионов Ca^{2+} :



Адсорбция урана (VI) не зависела от соотношения масс твердой фазы и раствора, но снижалась при увеличении концентрации кальция (рис. 3.6). При этом при переходе к активностям ионов UO_2^{2+} и Ca^{2+} все экспериментальные точки описывались единой зависимостью

$$\Gamma_{\text{U(VI)}} = k \frac{a_{\text{UO}_2^{2+}}}{a_{\text{Ca}^{2+}}}, \quad (3.19)$$

полученной из уравнения реакции адсорбции (рис. 3.7).

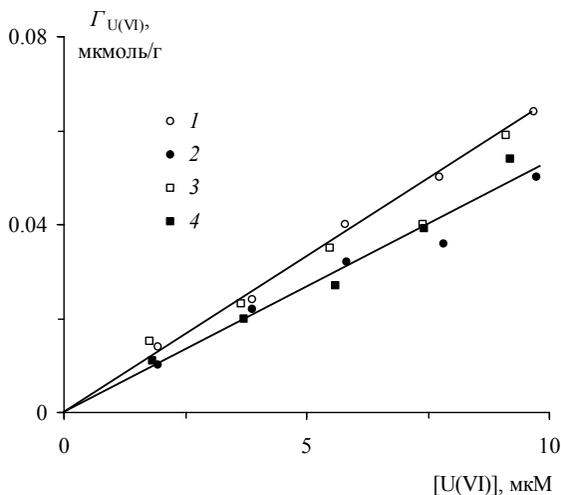


Рис. 3.6. Зависимость удельной сорбции урана (VI) на карбонате кальция от его равновесной концентрации в растворе [15]

Здесь и на рис. 3.7: 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 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

При изучении адсорбции на свежесформированных тонкодисперсных фазах возникают технические затруднения, вызванные уменьшением удельной площади поверхности осадков в процессе старения и связан-

ным с этим снижением величины максимальной адсорбции. Например, в опытах [28] адсорбция меди за 19 суток старения гидроксида железа снизилась почти в 2 раза (рис. 3.8). Если вопрос о зависимости адсорбционной емкости осадков от времени их старения не является предметом специального изучения, то для получения воспроизводимых результатов свежобразованные тонкодисперсные фазы целесообразно предварительно выдерживать в маточном растворе в течение нескольких месяцев или (и) проводить многократное чередование нагревания (до начала кипения) и охлаждения.

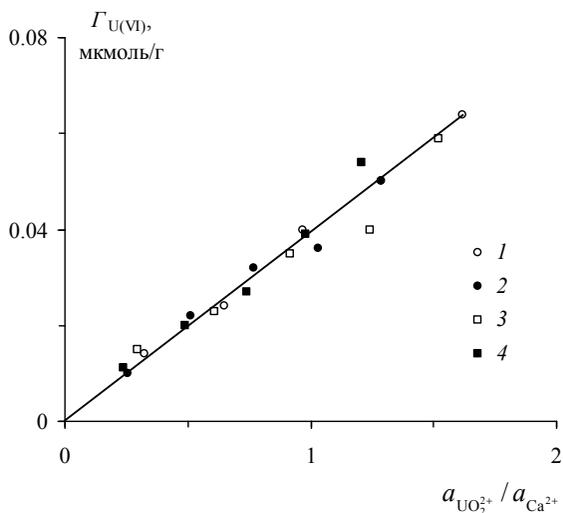


Рис. 3.7. Зависимость удельной сорбции урана (VI) на карбонате кальция от величины отношения активностей ионов UO_2^{2+} и Ca^{2+} [15]

Еще большие сложности при экспериментальном изучении адсорбции связаны с присутствием в составе природных материалов адсорбированных химических элементов. Имеются многочисленные данные о величинах емкости поглощенного комплекса почв, глин и глинистых минералов, взвешенных и влекомых наносов рек, донных отложений океанов, морей и континентальных водоемов, которые в большинстве случаев укладываются в диапазон значений 0.05–1.5 мг-экв/г. Главными компонентами поглощенного комплекса почв, гипергенных минералов и пород являются Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ и Na^+ , причем кальций преобладает в пресноводных фациях, а натрий – в морских (табл. 3.1). При обычном для сорбционных экспериментов отношении масс твердой фазы и раствора 1 : 10, емкости поглощенного комплекса ~1 мг-экв/г и условия

полной десорбции адсорбированных катионов концентрация последних может достичь 100 мг-экв/л. 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 возможность изменения исходного состава жидкой фазы всегда следует иметь в виду, особенно в тех случаях, когда используются растворы, содержащие в заметных количествах ионы водорода или многозарядные катионы.

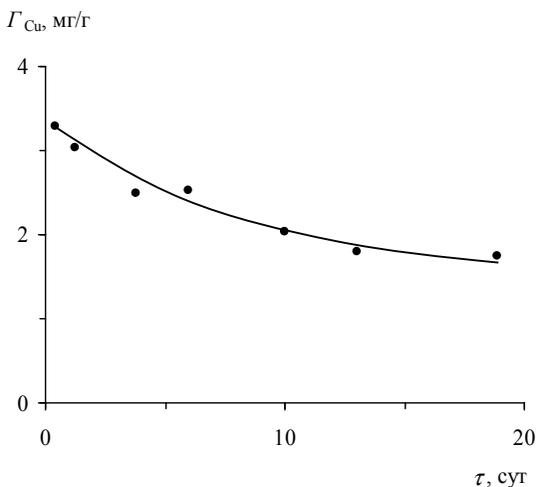


Рис. 3.8. Изменение величины адсорбции меди на гидроксиде железа (III) в процессе старения осадка [28]

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

Аналогичная ситуация имеет место в отношении микроэлементов, содержание которых в поглощенном комплексе осадочных пород, речных взвесей и донных отложений водоемов составляет 0.н–10н мкг/г. При отношении масс твердой фазы и раствора 1 : 10 и содержании адсорбированного микроэлемента ~5 мкг/г в результате полной десорбции его концентрация может увеличиться на 500 мкг/л, что в ряде случаев превышает содержание микроэлементов в исходных растворах, используемых в экспериментах. Хотя эта оценка также относится к верхнему пределу изменений состава растворов, пренебрежение априори явлениями десорбции микроэлементов еще менее обосновано, чем в отношении макрокомпонентов.

Таблица 3.1. Обменная емкость и состав поглощенного комплекса верхнего горизонта почв, речных взвесей и донных отложений океанов и морей [7, 27, 39]

Объект	Обменная емкость, мг-экв/г	Состав поглощенного комплекса, %-экв			
		Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Почвы					
Дерново-подзолистая	0.347	0	0	19.0	81.0
Темно-серая лесная	0.389	0	0	9.0	91.0
Чернозем	0.538	0.2	0.3	17.9	81.7
Солонец степной	0.174	2.9	8.6	29.4	59.2
Солонец осолоделый	0.160	2.5	10.0	15.6	71.9
Серозем	0.086	2.3	1.2	5.3	91.2
Желтозем	0.119	0	0	39.5	60.5
Краснозем	0.042	0	0	42.2	57.8
Речные взвеси					
Р. Амазонка	0.297	0.4	1.4	17.5	80.7
То же, в зоне смешения с морскими водами	0.297	38.3	8.0	37.8	16.1
Донные отложения					
Атлантический океан	–	40.1	17.3	32.6	10.0
Северный Ледовитый океан	–	30.2	15.6	41.2	13.2
Восточно-Сибирское море	–	34.4	14.6	37.3	13.1
Чукотское море	0.201	50.9	16.9	28.9	3.4
Тихий океан, верхний слой	0.475	39.4	13.8	28.6	18.2
То же, коричневые илы	–	38.9	15.8	27.2	18.0
Черное море	–	37.3	12.8	28.3	21.6

Следует обратить внимание на один из широко распространенных, но не вполне информативных приемов экспериментального изучения адсорбции и представления полученных результатов. Этот прием связан с построением зависимостей “процент удаления из раствора – величина рН” при одной исходной концентрации адсорбата и одном соотношении масс твердой фазы и раствора. Значительно реже используются 2–3 различных концентрации адсорбата или 2–3 разных отношения масс твердой фазы и раствора, однако и в таких случаях экспериментальных данных недостаточно для нахождения параметров изотерм сорбции. Самое большее, чего удастся достичь, это нахождение диапазонов рН, при которых сорбция а) практически отсутствует, б) оказывает существ-

венное влияние на содержание изучаемого вещества в растворе и в) приводит к практически полному его удалению из раствора (рис. 3.9). Поскольку оригинальный цифровой материал, как правило, не приводится, информативной оказывается только небольшая часть зависимости, где величина адсорбции составляет 20–80% и содержится всего 5–6 точек. Более того, при достаточно высоких исходных концентрациях сорбируемых компонентов в области высоких значений pH и максимальной сорбции возможно образование собственных твердых фаз, что обычно никак не обсуждается. Конечно, существование твердых фаз контролируется не исходными, а равновесными концентрациями компонентов, однако отсутствие цифровых данных и плохая различимость на рисунках точек, соответствующих 99, 99.9 или 99.99% удаления, часто не позволяют решить этот вопрос однозначно.

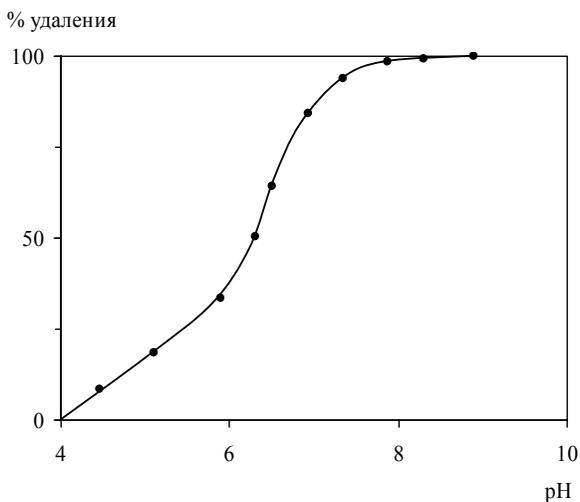


Рис. 3.9. Процент удаления свинца при сорбции на каолините из разбавленного раствора [32]

Для химических элементов, образующих труднорастворимые соединения, существует верхний предел концентраций, после которого всегда остается возможность совместного протекания процессов сорбции и образования осадков. Надежно определить этот предел расчетным путем сложно из-за значительных расхождений и неполноты сведений о величинах термодинамических констант твердых фаз и растворенных веществ. В этой связи весьма эффективным оказывается следующий прием, который использовался авторами при экспериментальном изучении сорбционных процессов. Вначале в пробы природных вод или

растворов заданного состава при различных значениях рН добавлялись разные количества изучаемого компонента в растворенном состоянии до начала образования осадка. По истечении 2–3 месяцев, необходимых для завершения старения выпавших осадков, определялась концентрация данного компонента в растворе и находилась область его минимальной растворимости. Затем аналогичным способом готовились большие объемы растворов с минимальной растворимостью, которые также выдерживались в течение нескольких месяцев, после чего фильтровались. Из фильтратов путем разбавления чистыми растворами идентичного состава готовилась вода с разным содержанием исследуемого компонента, использовавшаяся в экспериментах по изучению сорбции. В ряде случаев удобнее было проводить насыщение растворов, внося в них какую-либо труднорастворимую фазу. Поскольку гарантия того, что данная фаза действительно обладает наименьшей растворимостью, отсутствовала, периодически проводилось измерение величины рН и состава раствора до момента прекращения изменений. Если в конце периода наблюдений содержание ионов основного солевого состава несильно отличалось от исходных значений, насыщенная по данной труднорастворимой фазе вода использовалась для приготовления рабочих растворов с разной концентрацией изучаемого компонента. Описанный прием позволяет исключить непреднамеренный выход в область пересыщенных растворов и гарантирует чистоту проведения сорбционных экспериментов.

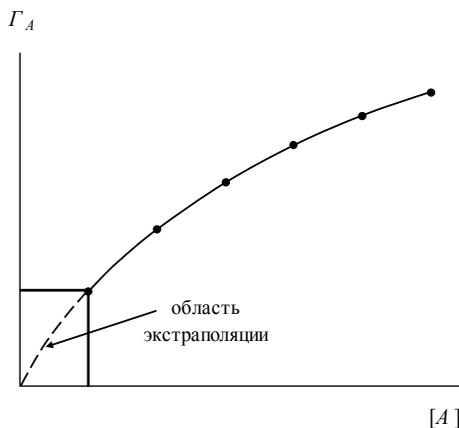


Рис. 3.10. Экстраполяция экспериментальных измерений параметров сорбционного равновесия в область низких концентраций

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

В заключение следует отметить, что корректно выполненные определения параметров сорбционно-десорбционных равновесий при относительно высоких концентрациях изучаемого компонента могут быть перенесены на соответствующую природным условиям область низких концентраций, при которых проведение экспериментов затруднено по техническим причинам (рис. 3.10).

3.3. ПРИМЕРЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ–ДЕСОРБЦИИ

3.3.1. Сорбционно-десорбционные процессы на геохимическом барьере река–море

В материковом стоке почти все микроэлементы, исключая бром, переносятся преимущественно в составе взвесей [25]. При этом значительная, а часто и основная масса микроэлементов и искусственных радионуклидов находится в сорбированном состоянии. При взаимодействии речных взвесей с морской водой происходит установление нового равновесия, которое в одних случаях сопровождается сорбционным извлечением растворенных форм микроэлементов из морской воды, а в других – наоборот, их поступлением в раствор в результате десорбции.

По соотношению концентраций растворенных форм в речной и морской воде все микроэлементы делятся на две группы. В первую группу входят микроэлементы, содержание которых в речной воде ниже, чем в морской воде. Для них возможна дополнительная сорбция на речных взвешах, вынесенных в море. Микроэлементы второй группы содержатся в речных водах в значительно больших количествах по сравнению с морской водой и имеют очень высокие величины коэффициентов распределения ($K_d = 10^3$ – 10^5 моль/мл). При увеличении минерализации значения коэффициентов распределения для этих микроэлементов резко снижаются и достигают ~10–100 моль/мл в морской воде с нормальной соленостью. В результате происходит десорбция сорбированных микроэлементов и увеличивается их концентрация в растворе. В ходе натурных наблюдений было зафиксировано явное увеличение концентраций растворенных форм марганца, цинка, кадмия, бария, радия и менее надежно меди и свинца в зоне смешения речных и морских вод, которое связывалось с десорбцией этих элементов с речных взвесей на геохимическом барьере река–море.

Ниже приведены два примера экспериментального изучения сорбционно-десорбционной трансформации материкового стока растворенных веществ в устьевых областях рек. Первый из них связан с извлече-

нием речными взвесьями фтора и бора при взаимодействии с морской водой; второй – иллюстрирует процессы сорбции–десорбции урана (VI) и ртути (II), осложненные явлениями комплексообразования.

3.3.1.1. Фтор и бор

Трансформация материкового стока растворенных фтора и бора в зоне смешения речных и морских вод определяется, по-видимому, исключительно сорбционно-десорбционными процессами. Как речные, так и морские воды находятся в состоянии сильного недосыщения относительно наименее растворимых минералов – флюорита и боратов щелочноземельных элементов. Соосаждение фтора и бора с автохтонным карбонатом кальция характеризуется низкими коэффициентами распределения ($\lambda \leq 0.2$ [36, 37]). Наконец, накопление фтора и бора живыми организмами крайне незначительно [12, 23].

Натурные наблюдения показывают, что распределение фтора и бора в устьевых областях рек описывается уравнениями консервативного смешения. Вместе с тем сорбционное удаление растворенных компонентов с высоким содержанием в морской воде может не поддаваться обнаружению аналитическими методами, поскольку с увеличением солёности происходит резкое снижение концентрации взвешенных наносов в результате их седиментации и разбавления речных вод морскими. Для выяснения роли сорбционных процессов в трансформации потоков растворенных фтора и бора в зоне смешения речных и морских вод было проведено экспериментальное изучение сорбции этих элементов из речной и морской воды на основных минералах взвешенных наносов материкового стока [18].

В опытах использовались образцы каолинитовой, монтмориллонитовой и полиминеральной гжельской глин, удельная площадь поверхности которых составляла соответственно 8.6, 112.7 и 23.4 м²/г. По данным рентгенофазового анализа, образцы имели следующий минералогический состав: каолинитовая глина – 9.6% кварца, 0.8% мусковита и 89.6% каолинита; монтмориллонитовая глина – 0.6% биотита, 1.2% плагиоклаза, 66.1% Na-монтмориллонита и 32.1% аморфной фазы; гжельская глина – 23.8% иллита, 1.3% гидрослюды, 7.1% каолинита, 19.7% микроклина, 27.2% кварца и 20.9% смектита.

Фтор. Эксперименты состояли из двух серий. В первой серии изучалось взаимодействие каолинитовой, монтмориллонитовой и гжельской глин с предварительно отфильтрованной через плотный бумажный фильтр водой из р. Москвы с минерализацией 350 мг/л и содержанием фтора 1.5–6.7 мг/л; во второй – сорбция фтора на тех же образцах глин из искусственной морской воды с солёностью 35‰ и содержанием фто-

ра 1.4–6.6 мг/л. Повышенные концентрации фтора в речной и морской воде создавались добавлением переменных количеств 0.05 М раствора NaF. Величина pH в опытах находилась в интервале от 7.4 до 8.4. Отношение твердая фаза : раствор составляло 1 : 100. Температура во время проведения экспериментов была равной $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

В конические колбы с предварительно помещенными туда навесками глин (1 г) добавлялось по 100 мл речной или морской воды с разной концентрацией фтора. Предварительные кинетические эксперименты показали, что сорбционное равновесие между фторсодержащими растворами и глинистыми минералами устанавливается за 6–7 суток. В течение 6 недель пробы интенсивно перемешивались, после чего фильтровались через плотный бумажный фильтр. В фильтрате проводились определения величины pH и остаточной концентрации растворенного фтора.

Результаты экспериментов показали, что для всех изученных образцов глин с ростом равновесной концентрации фтора ($[F]$) происходило закономерное увеличение удельной сорбции (Γ_F) и снижение коэффициента распределения фтора между твердой фазой и раствором ($K_d = \Gamma_F/[F]$), наблюдаемое при нелинейной форме изотерм сорбции (рис. 3.11).

Наибольшее сорбционное поглощение характерно для монтмориллонитовой глины, для которой коэффициент распределения фтора на порядок больше, чем для каолинитовой и гжельской глин в экспериментах с речной водой и на 2 порядка – в экспериментах с морской водой. Установленные различия связаны с присутствием в образце монтмориллонитовой глины большого количества рентгеноаморфного материала (32.1%), обладающего высокой сорбционной способностью.

Для оценки потерь растворенного фтора при взаимодействии терригенных взвесей с морской водой необходимо определить параметры сорбционных равновесий, описывающихся, например, изотермой Ленгмюра:

$$\Gamma_F = \Gamma_\infty \frac{K[F]}{1 + K[F]}, \quad (3.20)$$

где Γ_F и Γ_∞ – соответственно удельная и максимальная удельная сорбция фтора, мг/г; $[F]$ – равновесная концентрация фтора в растворе, мг/л; K – константа сорбционного равновесия. После приведения уравнения (3.20) к линейному виду

$$1/\Gamma_F = a + b/[F], \quad (3.21)$$

где $a = 1/\Gamma_\infty$ и $b = 1/(\Gamma_\infty K)$, по экспериментальным данным были получены значения параметров a и b , а затем на их основе рассчитаны величини

ны Γ_{∞} и K (табл. 3.2). Расчеты показали, что при переходе от речной водной массы к морской наблюдается снижение максимальной удельной сорбции фтора и увеличение константы сорбционного равновесия.

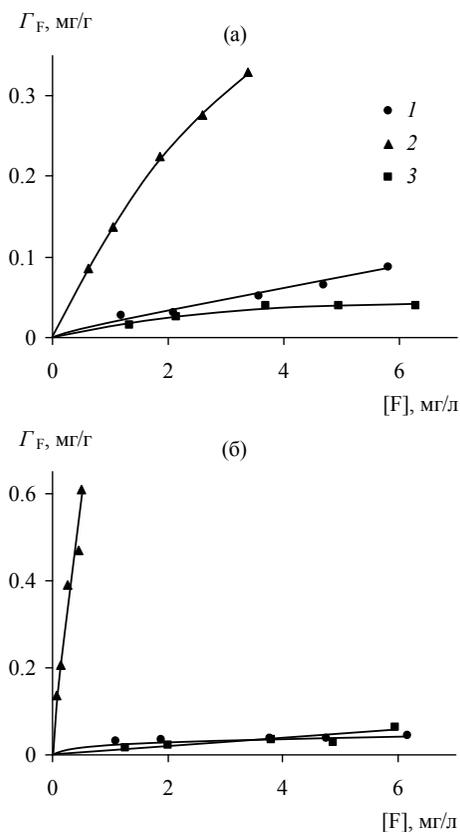


Рис. 3.11. Зависимость удельной сорбции фтора на глинах из речной (а) и морской (б) воды от его равновесной концентрации в растворе [18]

1 – каолинитовая глина, 2 – монтмориллонитовая глина, 3 – гжельская глина

Результаты определения параметров сорбционных равновесий позволяют вычислить количество фтора, которое изымается терригенными взвесями при их взаимодействии с морской водой. При среднем содержании фтора в речном стоке 0.1 мг/л [34] его удельное сорбционное поглощение каолинитовой, монтмориллонитовой и гжельской глинами составит соответственно 0.0026, 0.0154 и 0.0014 мг/г, тогда как в морской воде при концентрации фтора 1.3 мг/л значения удельной сорбции глинами возрастут соответственно до 0.0332, 0.679 и 0.0156 мг F/г. Раз-

ность величин удельной сорбции фтора каолинитовой, монтмориллонитовой и гжельской глинами из морской и речной воды будет равна соответственно 0.0306, 0.664 и 0.0142 мг/г (табл. 3.3).

Таблица 3.2. Параметры уравнений (3.20) и (3.21)

Образец	pH	a	b	Γ_{∞}	K	Коеф. корреляции r
Речная вода						
Каолинитовая глина	8.30	8.00	37.4	0.125	0.214	0.943
Монтмориллонитовая глина	7.43	1.10	6.39	0.909	0.172	0.999
Гжельская глина	8.43	9.49	73.2	0.105	0.130	0.973
Морская вода						
Каолинитовая глина	7.94	23.6	8.46	0.042	2.79	0.914
Монтмориллонитовая глина	7.95	1.14	0.432	0.877	2.64	0.979
Гжельская глина	7.91	12.5	67.3	0.080	0.186	0.934

Таблица 3.3. Сорбционное поглощение фтора речными взвесьями при взаимодействии с морской водой

Образец	Удельная сорбция фтора Γ_F , мг/г		Разность удельной сорбции фтора из морской и речной воды $\Delta\Gamma_F$, мг/г
	речная вода	морская вода	
Каолинитовая глина	0.0026	0.0332	0.0306
Монтмориллонитовая глина	0.0154	0.679	0.664
Гжельская глина	0.0014	0.0156	0.0142

Следует обратить внимание на большие расхождения в величине сорбционного поглощения фтора природными глинами, обусловленные различиями их минералогического состава и степени дисперсности. В образце полиминеральной гжельской глины относительная распространенность глинистых минералов близка к средним значениям для взвешенных наносов рек мира (табл. 3.4). Суммарное количество глинистых минералов в гжельской глине (53%) несколько ниже, чем в глобальном стоке твердых веществ, в котором доля пелитового материала, представленного, главным образом, глинистыми минералами, составляет в среднем 67%, а 33% приходится на песчано-алевритовую фракцию [5]. Однако минералы песчано-алевритовой фракции (кварц, полевые шпаты, кальцит) в силу своих физико-химических свойств и небольшой

удельной площади поверхности способны сорбировать микроэлементы лишь в незначительных количествах. Поэтому данное различие не очень существенно и его можно учесть введением поправочного коэффициента, равного отношению массовых долей пелитового материала в глобальном материковом стоке и гжельской глине ($k = 1.26$). Наблюдаемое сходство минералогического состава позволяет рассматривать гжельскую глину в качестве аналога взвешенных наносов материкового стока.

Таблица 3.4. Относительная распространенность глинистых минералов во взвешенных наносах материкового стока [6] и полиминеральной гжельской глине, %

Минерал	Взвешенные наносы рек мира	Гжельская глина
Группа гидрослюды	50	48
Смектитовые минералы (смектит, монтмориллонит, вермикулит и др.)	25	39
Хлорит	10	–
Каолинит	15	13

Умножив разность значений удельной сорбции фтора гжельской глиной из морской и речной воды ($\Delta\Gamma_F = 0.0142$ мг/г) на поправочный коэффициент ($k = 1.26$), получим величину сорбционного поглощения фтора речными взвесями при взаимодействии с морской водой, равную 0.0179 мг/г. Количество взвешенных наносов, выносимых в океан с материков, составляет 15.7–18.5 млрд. т/год [11, 43]. Отсюда следует, что в результате сорбции на речных взвесях из вод океана ежегодно удаляется 280–330 тыс. т фтора, т.е. 7–8% его поступления с речным стоком, которое составляет 4.0 млн. т F/год [5].

Высокая эффективность сорбционного поглощения фтора монтмориллонитом (табл. 3.2) приводит к тому, что присутствие этого минерала в составе взвешенных наносов может оказывать значительное влияние на трансформацию потоков растворенного фтора в зоне смешения речных и морских вод. Например, при содержании монтмориллонита в речных взвесях, равном 3% [8], с ним ежегодно будет извлекаться 310–370 тыс. т фтора. В этом случае реальные величины сорбционного поглощения фтора терригенным материалом будут достигать 600–700 тыс. т F/год, или 15–18% его поступления с речным стоком, что более чем в 2 раза превышает значения, рассчитанные по данным о сорбции фтора гжельской глиной, минералогический состав которой за исключением монтмориллонита близко соответствует составу взвешенных наносов рек мира.

Таким образом, полученные экспериментальные данные в совокупности с литературными сведениями о величине и минералогическом составе стока твердых веществ позволяют дать лишь приближенную оценку количества фтора, удаляемого из морской воды в результате сорбции на взвешенных наносах материкового стока. Минимальные значения сорбционного поглощения фтора составляют 280–330 тыс. т F/год; максимальные – 600–700 тыс. т F/год. Можно предположить, что верхний предел сорбции фтора на речных взвесьях, рассчитанный с учетом вклада монтмориллонита, ближе соответствует действительности. 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 взвесьями из морской воды.

Бор. Эксперименты проводились с теми же образцами каолинитовой, монтмориллонитовой и полиминеральной гжельской глин, которые использовались в опытах по изучению сорбции фтора. 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 [4]. Это позволило заменить природную морскую воду близкой к ней по составу искусственной морской водой с соленостью 35‰ и концентрацией бора 4,5 мг/л. Величина pH в опытах находилась в интервале от 7,5 до 8,1. Отношение твердая фаза : раствор изменялось в диапазоне от 1 : 100 до 1 : 2000. Температура была равной $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

В конические колбы с предварительно помещенными туда навесками глин (0,1–2 г) добавлялось по 200 мл морской воды. Данные кинетических экспериментов, проведенных при отношении твердая фаза : раствор, равном 1 : 200, показали, что сорбционное равновесие устанавливается за 5–7 суток. В течение двух месяцев пробы интенсивно перемешивались, после чего фильтровались через плотный бумажный фильтр. В фильтрате измерялась величина pH и определялась остаточная концентрация бора.

Результаты экспериментов и вычисленные на их основе величины коэффициента распределения бора между глинами и морской водой

$$K_d = \Gamma_B / [B], \quad (3.22)$$

где Γ_B – удельная сорбция бора, мг/г, $[B]$ – равновесная концентрация бора в морской воде, мг/л, представлены в табл. 3.5.

Как видно из приведенных данных, монтмориллонитовая глина сорбирует бор в значительно большей степени, чем каолинитовая и полиминеральная гжельская глины: средние значения коэффициента распределения бора для этих образцов составляют соответственно 0,0241, 0,0091 и 0,0051 л/г. Наиболее вероятной причиной наблюдаемых разли-

чий, установленных также в экспериментах по сорбции фтора, является присутствие в образце монтмориллонитовой глины значительного количества рентгеноаморфной фазы, не обнаруженной в других образцах. Подтверждением данного предположения служат результаты работы [38], в которой было показано, что измельчение слоистых силикатов (мусковита, биотита, прохлорита и каолинита), сопровождающееся появлением рентгеноаморфного материала, приводит к значительному увеличению сорбционного поглощения бора.

Таблица 3.5. Сорбция бора на глинах из морской воды, содержащей 4.50 мг В/л

Масса навески глины, г/л	Равновесная концентрация бора [В], мг/л	Удельная сорбция бора Γ_B , мг/г	Коэффициент распределения K_d , мл/г
Каолинистая глина, pH = 7.98±0.02			
0.5	4.48	0.040	8.9
1.0	4.46	0.040	9.0
2.5	4.38	0.048	11.0
5.0	4.30	0.040	9.3
10.0	4.20	0.030	7.1
Среднее			9.1±1.2
Монтмориллонитовая глина, pH = 7.50±0.01			
0.5	4.44	0.120	27.0
1.0	4.39	0.110	25.1
2.5	4.26	0.096	22.5
5.0	4.00	0.100	25.0
10.0	3.72	0.078	21.0
Среднее			24.1±2.1
Гжельская глина, pH = 8.07±0.01			
0.5	4.49	0.020	4.5
1.0	4.47	0.030	6.7
2.5	4.44	0.024	5.4
5.0	4.38	0.024	5.5
10.0	4.36	0.014	3.2
Среднее			5.1±1.2

Используя средние значения K_d , по уравнению (3.22) были рассчитаны величины удельного поглощения бора каолинистой, монтмориллонитовой и гжельской глинами из морской воды с концентрацией бора 4.5 мг/л, равные соответственно 0.041, 0.108 и 0.023 мг/г. Полученные

данные удовлетворительно согласуются с результатами натуральных наблюдений [41], согласно которым количество поглощенного бора во взвеси р. Миссисипи составило 0.007 мг/г.

Результаты проведенных экспериментов позволяют оценить величину сорбционного извлечения бора при взаимодействии речных взвесей с морской водой по методике, аналогичной использованной при расчете сорбции фтора терригенным материалом. Умножив экспериментально определенное значение удельной сорбции бора гжельской глиной (0.023 мг/г) на поправочный коэффициент $k = 1.26$, соответствующий отношению массовых долей пелитовой фракции в гжельской глине и глобальном материковом стоке, получим величину сорбционного поглощения бора речными взвесями из морской воды, равную 0.029 мг/г. При стоке взвешенных наносов 15.7–18.5 млрд. т/год в результате сорбции на терригенном материале из вод океана будет ежегодно удаляться 455–535 тыс. т бора. Сорбция бора монтмориллонитовой глиной (0.108 мг/г) почти в 5 раз выше по сравнению с гжельской глиной. Поэтому с учетом вклада монтмориллонита величина сорбционного поглощения бора взвешенными наносами будет составлять 490–580 тыс. т В/год, что примерно на 8% выше аналогичной оценки по данным экспериментов с гжельской глиной.

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 оценкам [42], приходится соответственно 64, 100 и 140 тыс. т В/год, – обеспечивают ежегодное удаление еще ~300 тыс. т растворенного бора. Суммарная величина удаления бора из океана, полученная с учетом вклада монтмориллонита в сорбционное поглощение этого элемента речными взвесями, составляет 790–880 тыс. т В/год, что близко соответствует поступлению бора в океан с речным стоком, равному 730 тыс. т В/год [5].

Сорбция на взвешенных наносах материкового стока составляет основную расходную статью геохимического баланса бора в океане, обеспечивая более 60% удаления растворенного бора из морской воды. При этом, согласно данным кинетических экспериментов, сорбционное поглощение бора осуществляется не только в момент проникновения речных взвесей в морскую среду, но и после их осаждения на дно в устьевых областях рек, где задерживается около 90% взвешенных наносов, в том числе значительное количество пелитового материала [5]. Отсюда следует, что, несмотря на относительно небольшую площадь устьевых взморий, они оказывают определяющее влияние на геохимию бора в океане.

3.3.1.2. Уран и ртуть

Концентрация растворенного урана, представленного в основном уранил-ионами UO_2^{2+} , в речных водах примерно в 6 раз ниже, чем в морской воде. Концентрация ртути в реках, напротив, в 2–3 раза выше. Общим для урана и ртути является их преимущественное нахождение в форме комплексных соединений: карбонатных и гидроксильных комплексов уранила и галогенидных комплексов ртути. В устьевых областях рек происходит резкое изменение величины рН, активности ионов CO_3^{2-} , концентраций хлоридов и бромидов, что может существенно влиять на поведение указанных микроэлементов на геохимическом барьере река–море.

Для выяснения этого вопроса было выполнено экспериментальное моделирование взаимодействия вод разной солености, содержащих уранил и ртуть (II), с основными терригенными глинистыми минералами, которыми представлены взвешенные наносы материкового стока [14, 19]. Так же как для фтора и бора, опыты проводились с образцами каолинитовой, монтмориллонитовой и полиминеральной гжельской глин.

Уран. В экспериментах использовалась вода из р. Москвы, которая в разных пропорциях смешивалась с нормальной морской водой с соленостью 35‰. В одной части экспериментов величина рН речной воды находилась в интервале 7.9–8.0, а в другой была увеличена до 8.4–8.5 добавлением раствора $NaHCO_3$ – Na_2CO_3 .

Для каждого образца глин было выполнено по три серии экспериментов с концентрациями уранила в речной и морской воде, равными 2, 4 и 6 мкМ, отдельно для “нормальной” и “щелочной” речной воды. Опыты с каолинитовой и полиминеральной гжельской глинами проводились при отношении твердая фаза : раствор 1 : 200; опыты с монтмориллонитовой глиной в связи с ее сильным влиянием на кислотность растворов – при отношении твердая фаза : раствор 1 : 1000. Время экспозиции составило 2 месяца при температуре $25 \pm 1^\circ C$. Параллельно были поставлены серии “холостых” опытов, в которых экспериментальные растворы смешивались в тех же пропорциях, что и в основных сериях, но без добавления глин.

Проведенные эксперименты показали, что в опытах с нормальной речной водой при увеличении доли морской воды в смеси наблюдался нелинейный рост величины рН, тогда как для экспериментов с использованием щелочной речной воды снижение рН при смешении с морской водой было линейным (рис. 3.12).

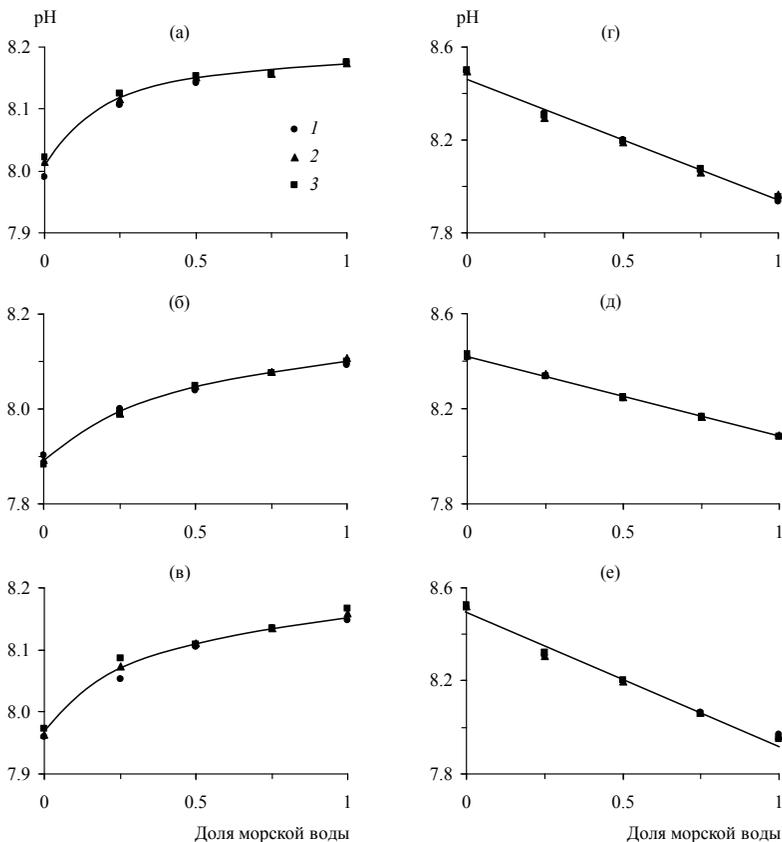


Рис. 3.12. Изменение величины pH с ростом доли морской воды в смеси [19]

Нормальная речная вода: а) каолинитовая глина, б) монтмориллонитовая глина, в) гжельская глина; щелочная речная вода: г) каолинитовая глина, д) монтмориллонитовая глина, е) гжельская глина

Исходные концентрации урана (VI) в растворе: 1 – 2 мкМ, 2 – 4 мкМ, 3 – 6 мкМ

Для каолинитовой глины с ростом доли морской воды в смеси происходило снижение коэффициента распределения урана (рис. 3.13а, г). При этом по абсолютным величинам для экспериментов с повышенным pH речной воды значения K_d были почти в 2 раза меньше. Сорбционная емкость монтмориллонитовой глины в отношении урана оказалась примерно на порядок выше по сравнению с каолинитовой глиной (рис. 3.13б, д). Кроме того, было установлено, что определяющее влияние на характер изменения величины K_d с ростом солёности оказывают кислотно-щелочные условия среды: при взаимодействии нормальной речной воды с морской водой наблюдалось снижение K_d , щелочной –

увеличение. Значения коэффициента распределения урана для полиминеральной гжельской глины были несколько меньше, чем для каолини-
товой глины, и имели тенденцию к снижению при переходе от речной
водной массы к морской (рис. 3.13в, е).

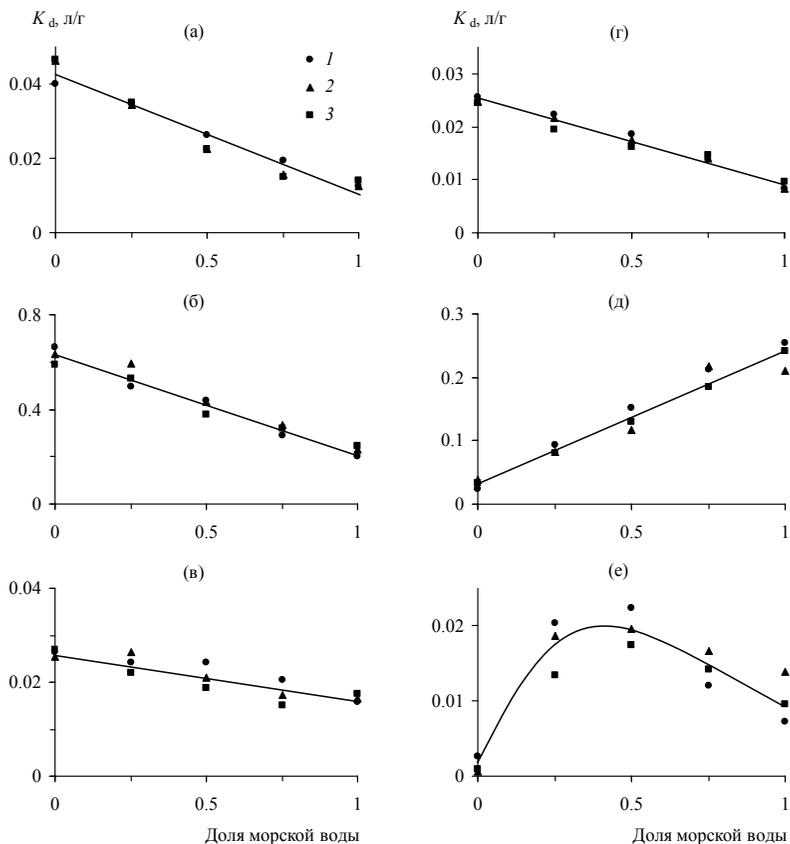


Рис. 3.13. Изменение коэффициента распределения урана (VI) между глинами и раствором с ростом доли морской воды в смеси [19]

Нормальная речная вода: а) каолини-
товая глина, б) монтмориллонитовая глина, в)
гжельская глина; щелочная речная вода: г) каолини-
товая глина, д) монтмориллонитовая
глина, е) гжельская глина

Исходные концентрации урана (VI) в растворе: 1 – 2 мкМ, 2 – 4 мкМ, 3 – 6 мкМ

Используя средние величины K_d для опытов с разными концентра-
циями уранила (2, 4 и 6 мкМ), была вычислена удельная сорбция урана
в гипотетической зоне смешения глобального материкового стока с мор-
ской водой при переменной солёности:

$$\Gamma_{U(VI)} = K_{\text{дсред}} [U(VI)]_{\text{конс}}, \quad (3.23)$$

где $[U(VI)]_{\text{конс}}$ – расчетная концентрация урана при условии консервативного смешения речного стока и морской воды, содержащих соответственно 2.1 и 12.6 нМ растворенного урана [5]. По разности удельной сорбции урана из смесей с переменной соленостью и речной воды

$$\Delta\Gamma_{U(VI)} = \Gamma_{U(VI)}^S - \Gamma_{U(VI)}^{\text{PB}} \quad (3.24)$$

была сделана оценка результирующего влияния сорбционно-десорбционных процессов на трансформацию стока растворенного урана в зоне смешения речных и морских вод. Согласно проведенным расчетам, проникновение терригенного глинистого материала в океан приводит к сорбционному удалению растворенного урана, достигающему на морской границе зоны смешения соответственно 0.07–0.08, 1.5–2.9 и 0.13–0.16 нмоль/г для каолинитовой, монтмориллонитовой и гжельской глин (рис. 3.14).

После введения поправочного коэффициента $k = 1.26$ на различие суммарного количества глинистых минералов в гжельской глине (53%) и глобальном стоке взвешенных наносов (67%) рассчитанное по экспериментальным данным значение удельной сорбции урана речными взвесями при взаимодействии с морской водой увеличится до 0.16–0.20 нмоль/г, или 39–48 нг/г. При ежегодном поступлении в океан 15.7–18.5 млрд. т взвешенных наносов получим, что в случае использования гжельской глины в качестве аналога выносимого с материков терригенного материала сорбционное удаление урана на геохимическом барьере река–море составит 610–890 т U/год. Результирующая величина сорбции урана монтмориллонитовой глиной в зоне смешения речных и морских вод ($\Delta\Gamma = 1.5\text{--}2.9$ нмоль/г) примерно на порядок выше по сравнению с гжельской глиной, поэтому при содержании этого минерала в речных взвесах, равном 3%, с ним будет дополнительно извлекаться 170–380 т U/год, что приводит к суммарной величине сорбционного поглощения урана терригенным материалом, оценивающейся в 780–1270 т U/год.

Таким образом, по данным экспериментального моделирования установлено, что при взаимодействии речных взвесей любого минералогического состава с морской водой происходит сорбционное удаление растворенного урана. Это явление не может быть обнаружено с помощью натуральных наблюдений в силу низкого содержания взвешенного вещества, недостаточного для аналитически значимого изменения концентрации урана в растворе. По сравнению с поступлением растворенного урана в составе материкового стока (~20 тыс. т U/год [5]) сорбционное удаление незначительно и составляет примерно 4–6%. Это поз-

воляет утверждать, что только в устьях рек с обилием разлагающейся органики, вызывающей восстановление урана (VI) до четырехвалентного состояния [31], может происходить значительное снижение стока растворенного урана.

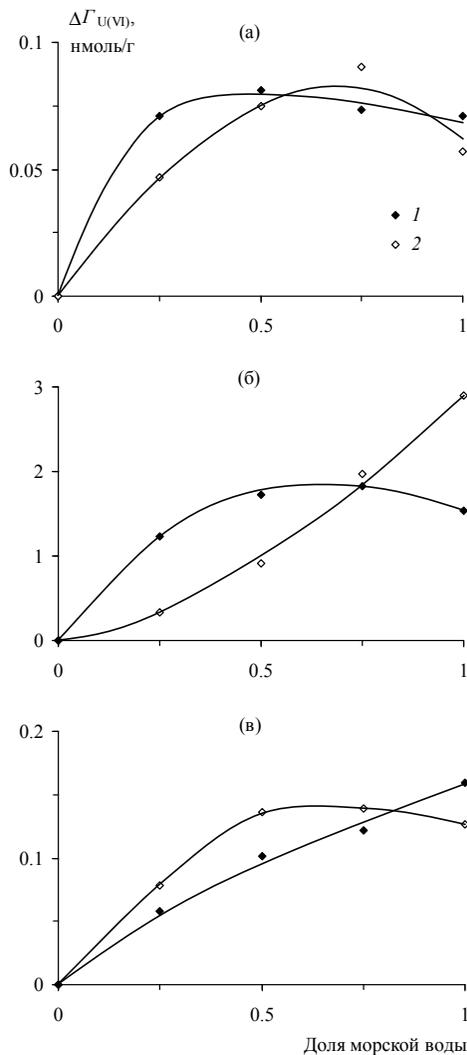


Рис. 3.14. Изменение результирующей величины удельного сорбционного поглощения урана (VI) глинами при переходе от речной водной массы к морской: а) каолинистая глина, б) монтмориллонитовая глина, в) гжелская глина [19]
 1 – нормальная речная вода, 2 – щелочная речная вода

Ртуть. В речных водах ~50% ртути сорбировано на взвешенных наносах и, судя по некоторым данным, при увеличении солености значительная часть ртути может переходить из сорбированного состояния в растворенное. Причиной мобилизации сорбированной ртути, по-видимому, является образование прочных хлоридных и бромидных комплексов.

В экспериментах по изучению взаимодействия основных минералов взвешенных наносов материкового стока с водами разной солености, содержащими ртуть (II), использовались образцы каолинитовой, монтмориллонитовой и полиминеральной гжельской глин, а также синтезированные в лаборатории твердые фазы MnO_2 и $Fe(OH)_3$ с удельной площадью поверхности соответственно 59.8 и 221.3 м²/г. Искусственная морская вода с соленостью 70‰ готовилась из чистых химических реактивов. Вода из р. Москвы отстаивалась в течение 6 месяцев и затем фильтровалась через плотный бумажный фильтр, после чего в нее вводились небольшие аликвоты (0.5 мл на 1 л) раствора $Hg(NO_3)_2$ с концентрацией 100 мг Hg/л.

В конические колбы с предварительно помещенными туда навесками твердых фаз (0.2 г) добавлялось по 100 мл отфильтрованной речной воды с концентрацией ртути 50 мкг/л. После установления сорбционного равновесия (через 5 суток) в пробы вводились переменные количества дистиллированной и искусственной морской воды с соленостью 70‰ общим объемом 100 мл, что позволяло варьировать конечную величину солености при неизменном общем содержании ртути в каждом из опытов. Далее в течение 3 суток пробы интенсивно перемешивались, после чего фильтровались через плотный бумажный фильтр, и в фильтрате измерялись значения pH и концентрация растворенной ртути. Температура во время проведения опытов была равной 25°C.

Результаты экспериментов представлены в табл. 3.6, из которой следует, что при увеличении солености наблюдается рост содержания растворенной ртути. В данных экспериментах это могло быть связано только с десорбцией, величина которой (D_{Hg} , %) рассчитывалась по разности адсорбции ртути в разбавленной в 2 раза речной воде (Γ_{Hg}^{PB}) и смесях речной воды с морской водой разной солености (Γ_{Hg}^S):

$$D_{Hg} = 100(\Gamma_{Hg}^{PB} - \Gamma_{Hg}^S) / \Gamma_{Hg}^{PB}. \quad (3.25)$$

Для природных глин отмечалось плавное увеличение десорбции ртути с ростом солености смешивающихся вод (рис. 3.15): при повышении солености с 3.5 до 35‰ десорбция ртути с гжельской глины возрастала с 21.5 до 47.7%, с каолинитовой глины – с 23.3 до 49.6%, с монтмориллонитовой глины – с 24.9 до 74.1%. Для MnO_2 и $Fe(OH)_3$ наблюдалась более сложная зависимость: максимальные значения десорбции достигались при солености 15–20‰, а при дальнейшем осолонении вод десорбция немного снижалась.

Таблица 3.6. Десорбция ртути (II) с различных минеральных фаз в зоне смешения речных и морских вод [14]

$S, \%$	Равновесная концентрация ртути [Hg], мкг/л	Удельная сорбция ртути Γ_{Hg} , мкг/г	K_d , л/г	Десорбция ртути D_{Hg} , %
Каолинитовая глина, pH = 7.10±0.18				
0.17*	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*	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
Гжельская глина, pH = 8.07±0.30				
0.17*	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
MnO ₂ , pH = 7.49±0.28				
0.17*	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
Fe(OH) ₃ , pH = 7.97±0.18				
0.17*	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

Примечание: * – минерализация разбавленной речной воды, г/л.

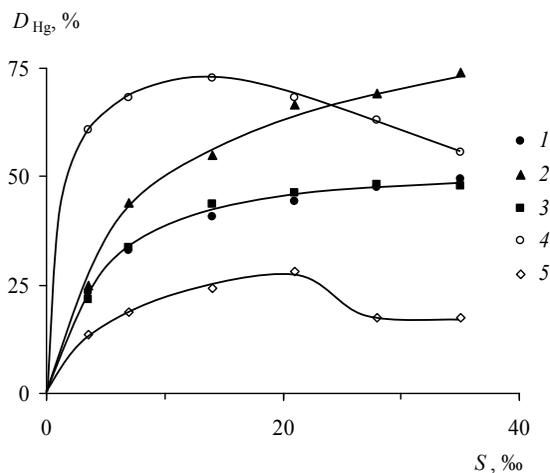


Рис. 3.15. Зависимость десорбции ртути (II) с различных минеральных фаз от солености смесей речной и морской воды [14]

Здесь и на рис. 3.16: 1 – каолинитовая глина, 2 – монтмориллонитовая глина, 3 – гжельская глина, 4 – MnO_2 , 5 – $Fe(OH)_3$

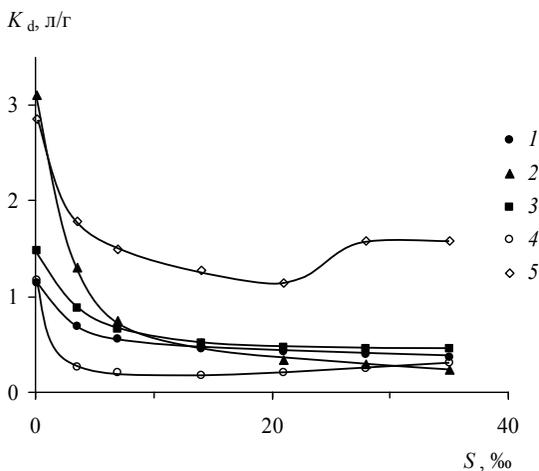


Рис. 3.16. Изменение коэффициента распределения ртути (II) между минеральными фазами и раствором с ростом солености смесей речной и морской воды [14]

Наибольшие значения коэффициента распределения K_d , равного отношению концентраций сорбированной и растворенной ртути, наблюдались в опытах с речной водой и составляли 3.10 и 2.85 л/г для монтмориллонитовой глины и гидроксида железа и несколько меньше для

гжельской, каолининовой глины и диоксида марганца: соответственно 1.48, 1.14 и 1.17 л/г (рис. 3.16). С ростом солености величина K_d резко снижалась и для нормальной морской воды находилась в пределах 0.24–0.45 л/г для всех изучаемых фаз, за исключением $\text{Fe}(\text{OH})_3$, для которого коэффициент распределения был равен 1.58 л/г.

Результаты экспериментов свидетельствуют, что при контакте речных взвесей с морской водой в раствор десорбируется до 50–70% ртути. В силу этого десорбцию ртути с минеральных взвесей следует рассматривать как один из главных факторов, контролирующих миграцию этого элемента в устьевых областях рек.

3.3.2. Сорбционный механизм накопления фосфора в океанских железомарганцевых конкрециях

Основными компонентами океанских железомарганцевых конкреций (ЖМК) являются оксигидроксиды марганца (IV) и железа (III), об источнике которых ведется длительная дискуссия. Оба элемента обладают высокой миграционной подвижностью в двухвалентном состоянии, которое, несомненно, предшествует их переходу в труднорастворимые соединения четырехвалентного марганца и трехвалентного железа. Оксигидроксиды марганца (IV) восстанавливаются значительно легче, поэтому диагенетическая мобилизация марганца может происходить локально в тонком поверхностном слое пелагических осадков [22, 24], чего нельзя утверждать о железе. Поскольку твердые фазы оксигидроксидов марганца (IV) и железа (III) являются эффективными сорбентами, содержание в них поглощенных микрокомпонентов может быть использовано для решения вопросов о генезисе ЖМК.

Согласно результатам многочисленных исследований, гидроксид железа играет важную роль в извлечении растворенных фосфатов из природных вод, благодаря чему фосфор накапливается в железистых фазах различного генезиса. Однако в большинстве экспериментальных работ синтез оксигидроксидов железа (III) проводился в условиях, отличных от природных, где они образуются в результате окисления соединений двухвалентного железа в аэробных условиях, что затрудняет интерпретацию полученных данных.

При экспериментальном моделировании процесса соосаждения фосфатов с гидроксидом железа, образующимся при окислении растворенного железа (II) в морской воде, было показано [13], что при концентрации фосфатов ~3 мкМ (0.1 мг P/л) весовое отношение P/Fe в осадке гидроксида железа достигает 0.12, что значительно выше таковой величины в ЖМК. Если сорбция, как вторичный процесс, не способна при-

водить к аналогичным эффектам, то осаждение оксигидроксидов железа должно происходить в иных условиях, отличных от условий, существующих в придонной водной толще. Для решения данного вопроса были проведены эксперименты по изучению сорбции фосфатов на оксигидроксидах железа (III) и диоксиде марганца из морской воды [16, 20].

Оксигидроксид железа (III) синтезировался непосредственно в бесфосфатной морской воде с соленостью 35‰ в результате самопроизвольного окисления двухвалентного железа, введенного в форме раствора FeSO_4 с конечной концентрацией 0.001 М, что соответствовало массе оксигидроксида, равной 0.11 мг Fe на 100 мл морской воды. Образовавшийся осадок выдерживался в течение месяца при температуре $25 \pm 1^\circ\text{C}$ для завершения первой, наиболее активной стадии старения. Затем к 100 мл суспензии добавлялись небольшие аликвоты 0.001 М раствора K_2HPO_4 так, чтобы начальная концентрация фосфатов в опытах изменялась от 3 до 25 мкМ. В течение 10 суток растворы периодически перемешивались, после чего в фильтрате проводились определения величины pH и концентрации растворенных фосфатов. Осадок оксигидроксида железа отделялся полностью, и в фильтрате растворенное железо не обнаруживалось по реакции с о-фенантролином. Предварительные опыты по изучению кинетики сорбционного поглощения фосфатов показали, что к 5–6 суткам их концентрация достигала постоянной величины, которая оставалась неизменной в течение последующих 15 суток. Состав осадка оксигидроксида железа соответствовал формуле $\text{FeO}(\text{OH})$, удельная площадь поверхности составляла $221.3 \text{ м}^2/\text{г}$.

В опытах использовался также диоксид марганца, синтезированный путем смешения 1 М растворов хлористого марганца и перманганата калия при небольшом избытке последнего. Полученная фаза была рентгеноаморфной с размером частиц 5–10 мкм и имела состав 16.40% H_2O , 53.32% валового марганца и 80.16% MnO_2 , что соответствует химической формуле $\text{MnO}_{1.95}$. Техника проведения сорбционных экспериментов была аналогичной опытам с оксигидроксидом железа.

Результаты экспериментов показали, что при увеличении pH сорбция фосфатов на диоксиде марганца снижается (рис. 3.17). При $\text{pH} = 7.5$ и содержании растворенного минерального фосфора 3 мкМ, типичных для глубинных вод океана, весовое отношение $\text{Mn}/\text{P} \approx 1000$. Имеющиеся немногочисленные результаты определений фосфора в тодорските и бернессите дают диапазон отношений $\text{Mn}/\text{P} = 500\text{--}1500$ [20], что хорошо согласуется с экспериментальными данными и указывает на незначительную роль минералов марганца в накоплении фосфора в ЖМК.

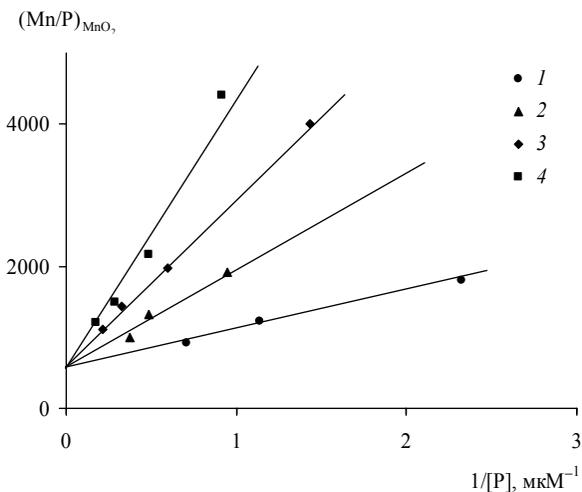


Рис. 3.17. Зависимость весового отношения Mn/P в осадке диоксида марганца от обратной концентрации фосфатов в морской воде [20]
 Значения рН: 1 – 5.50 ± 0.01 , 2 – 7.50 ± 0.02 , 3 – 7.87 ± 0.01 , 4 – 8.15 ± 0.03

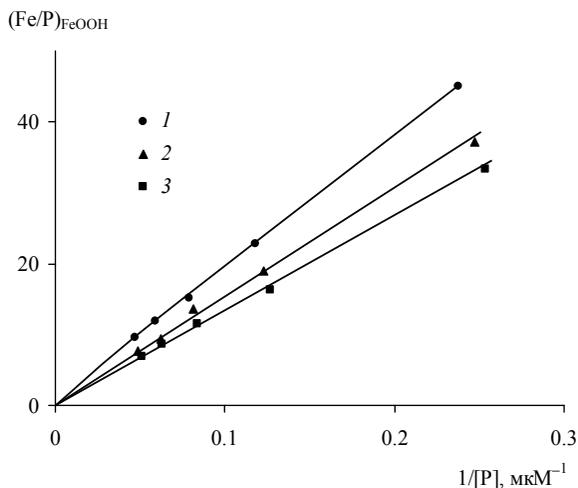


Рис. 3.18. Зависимость весового отношения Fe/P в осадке оксигидроксида железа (III) от обратной концентрации фосфатов в морской воде [16]
 Значения рН: 1 – 7.61 ± 0.02 , 2 – 7.82 ± 0.03 , 3 – 8.01 ± 0.04

Сорбция фосфатов на оксигидроксида железа протекает значительно интенсивнее, возрастая с увеличением рН (рис. 3.18), и описывается следующей зависимостью весового отношения Fe/P в осадке оксигид-

роксида железа $((\text{Fe}/\text{P})_{\text{FeOOH}})$ от равновесной концентрации фосфора $([\text{P}], \text{мкМ})$:

$$(\text{Fe}/\text{P})_{\text{FeOOH}} = a + b/[\text{P}], \quad (3.26)$$

где $a = 1/\Gamma_{\infty}$ и $b = 1/(\Gamma_{\infty}K)$ – коэффициенты, зависящие от pH растворов; Γ_{∞} – максимальная удельная сорбция, мг P/г Fe; K – константа сорбционного равновесия. Численные значения параметров уравнения (3.26) приведены в табл. 3.7.

Таблица 3.7. Параметры уравнения (3.26)

pH	a	b	Γ_{∞}	K	Коэффициент корреляции r
7.61±0.02	0.77	186	1.30	0.0041	0.999
7.82±0.03	0.74	148	1.35	0.0050	0.999
8.01±0.04	0.38	129	2.63	0.0029	0.999

При концентрации растворенного минерального фосфора в глубинных водах океана, равной 2–3 мкМ, весовое отношение P/Fe в осадке оксигидроксида железа, находящегося в состоянии сорбционного равновесия с морской водой, должно составлять 0.011–0.016 при pH = 7.6 и 0.013–0.020 при pH = 7.8. В экспериментах по соосаждению фосфатов с гидроксидом железа [13] с увеличением отношения P/Fe в исходном растворе наблюдалось асимптотическое приближение отношения P/Fe в осадке к величине, равной 0.12, что в 5–10 раз превышает соответствующее отношение в опытах по сорбции. Более высокая эффективность процесса соосаждения обусловлена, по-видимому, тем, что сорбционное поглощение локализуется на поверхности твердой фазы, тогда как при соосаждении захватываемый из раствора компонент может входить в кристаллическую решетку фазы-носителя.

Концентрация фосфора в океанских железомарганцевых конкрециях колеблется в пределах от 0.18 до 0.86%, составляя в среднем 0.42% [35]. Содержание железа и марганца находится соответственно в диапазоне 9.2–15.9% и 13.4–22.1% при величине весового отношения P/Fe 0.013–0.059. Однако прямое сопоставление отношений P/Fe в ЖМК с экспериментальными данными по сорбции фосфатов является не вполне корректным, поскольку часть фосфора и железа в ЖМК связана с веществом вмещающих осадков. Поэтому необходимо разделить вещество железомарганцевых конкреций на две генетические составляющие: рудную фазу, представленную оксигидроксидами железа и марганца, и вещество вмещающих осадков.

Если принять, что алюминий практически полностью связан с нерудной фазой, ее долю в составе ЖМК (α) можно определить по соотношению концентраций алюминия в ЖМК и вмещающих осадках:

$$\alpha = [Al]_{\text{ЖМК}} / [Al]_{\text{осадки}} \quad (3.27)$$

При среднем содержании алюминия в ЖМК и вмещающих осадках, равном 2.70 и 5.35% [2], $\alpha = 0.5$, т.е. доля рудной фазы в ЖМК составляет в среднем 50%. По известным концентрациям железа, марганца и фосфора в ЖМК ($[i]_{\text{ЖМК}}$) и вмещающих осадках ($[i]_{\text{осадки}}$) можно определить содержание этих элементов в рудной фазе ($[i]_{\text{рф}}$):

$$[i]_{\text{рф}} = \frac{[i]_{\text{ЖМК}} - \alpha [i]_{\text{осадки}}}{1 - \alpha} \quad (3.28)$$

Концентрации железа, марганца и фосфора в ЖМК составляют в среднем 12.5, 18.6 и 0.25%; во вмещающих осадках – соответственно 3.8, 0.3 и 0.11% [2]. Отсюда содержание указанных элементов в рудной фазе ЖМК, вычисленное по уравнению (3.28), будет равным соответственно 21.2, 36.9 и 0.39%.

Результаты экспериментов по изучению сорбции фосфатов на оксигидроксидах железа и диоксида марганца позволяют рассчитать концентрацию фосфора в рудной фазе ЖМК, исходя из предположения о сорбционном механизме накопления фосфора:

$$[P]_{\text{рф}} = (P/Fe)_{\text{FeOОН}} [Fe]_{\text{рф}} + (P/Mn)_{\text{MnO}_2} [Mn]_{\text{рф}}, \quad (3.29)$$

где $(P/Fe)_{\text{FeOОН}}$ и $(P/Mn)_{\text{MnO}_2}$ – весовые отношения P/Fe и P/Mn в осадках оксигидроксида железа и диоксида марганца, находящихся в сорбционном равновесии с придонной морской водой; $[P]_{\text{рф}}$, $[Fe]_{\text{рф}}$ и $[Mn]_{\text{рф}}$ – концентрации фосфора, железа и марганца в рудной фазе ЖМК, вес. %. При равновесии с морской водой, имеющей pH = 7.6–7.8 и содержащей 2–3 мкМ фосфора, весовое отношение P/Fe в осадке оксигидроксида железа будет находиться в пределах 0.011–0.020, а отношение P/Mn в диоксиде марганца – составлять $(3.7\text{--}5.4) \cdot 10^{-4}$. Используя экспериментально определенные значения отношений P/Fe и P/Mn в основных рудных минералах (FeOОН и MnO₂) и данные о концентрациях железа и марганца в рудной фазе ЖМК, получим, что при чисто сорбционном механизме накопления фосфора его концентрация в рудной фазе ЖМК должна находиться в интервале от 0.25 до 0.44%. Близкое соответствие расчетных величин $[P]_{\text{рф}}$ наблюдаемым (0.39%) указывает на наличие равновесия рудной фазы ЖМК с придонными водами и свидетельствует о сорбционном механизме накопления фосфора.

Полученные результаты позволяют сделать некоторые выводы о генезисе оксигидроксидов железа в ЖМК. Если бы оксигидроксиды же-

леза образовывались вблизи границы раздела вода–дно, где располагаются ЖМК, содержание фосфора в рудной фазе ЖМК было бы значительно больше наблюдаемых величин и соответствовало бы отношению P/Fe в экспериментах по соосаждению. Более низкие отношения P/Fe указывают на то, что оксигидроксиды железа, слагающие вещество ЖМК, формировались в среде с пониженными концентрациями фосфора по сравнению с придонными водами океана, и накопление фосфора в них происходило в результате сорбции уже после образования железистой фазы ЖМК.

Можно указать два источника обедненных фосфором оксигидроксидов железа в ЖМК. С одной стороны, подобные фазы могут поступать в океан в составе тонких взвесей речного стока; с другой стороны, образование оксигидроксидов железа с пониженным содержанием фосфора может происходить в эвфотическом слое при разрушении железоорганических соединений, высвобождаемых в процессе минерализации отмерших планктонных организмов и детрита [4]. В обоих случаях образующиеся оксигидроксиды железа характеризуются относительно низким содержанием фосфора и поступают в ЖМК, минуя стадию растворения–осаждения вблизи границы раздела вода–дно.

3.3.3. Поглощение урана океанскими фосфоритами

Содержание урана в океанских фосфоритах колеблется в широких пределах, изменяясь от $<1 \cdot 10^{-4}$ до $n \cdot 10^{-2}\%$, что в большинстве случаев значительно превышает среднюю концентрацию урана в морских и океанских осадках ($2\text{--}3 \cdot 10^{-4}\%$) [1, 3]. Установлено, что в составе океанских фосфоритов уран присутствует как в четырехвалентном, так и в шестивалентном состоянии. При этом формы нахождения урана в фосфоритах отличаются большим разнообразием: уран может сорбироваться на фосфатном материале, изоморфно замещать кальций в кристаллической решетке апатита и даже образовывать ультрамикроскопические выделения собственных минералов (уранинита, коффинита и нингионита) [3].

Многие авторы полагают, что накопление урана в океанских фосфоритах связано с его переходом из шестивалентного состояния в менее растворимые соединения четырехвалентного урана в восстановительных условиях, возникающих в толще донных осадков [30, 33]. В то же время известна способность органического вещества интенсивно сорбировать уран из аэрированных растворов. Для выяснения роли органического вещества в накоплении урана были проведены эксперименты с двумя образцами фосфоритов, различающихся по содержанию органического вещества [21].

В опытах использовались фосфатизированный копролит голоценового возраста с шельфа Намибии и фосфатизированный известняк позднемелового возраста с подводных гор северо-западной части Тихого океана. Изученные образцы имели одинаковую удельную площадь поверхности ($3.2 \text{ м}^2/\text{г}$) и были близки по содержанию P_2O_5 (30 и 28%), однако концентрации органического вещества и урана в образце фосфатизированного копролита (0.8 и $6 \cdot 10^{-3}\%$) значительно превосходили соответствующие величины для фосфатизированного известняка (0.15 и $6 \cdot 10^{-4}\%$).

Эксперименты проводились на искусственной морской воде с соленостью 35‰, содержащей $2.2\text{--}10.1 \text{ мкМ}$ уранила. Величина pH находилась в интервале от 8.05 до 8.16, отношение твердая фаза : раствор составляло $1 : 100$, температура была равной $25 \pm 1^\circ\text{C}$. В конические колбы с предварительно помещенными туда навесками фосфоритов (1 г) добавлялось по 100 мл морской воды с переменной концентрацией уранила. В течение 18 суток пробы ежедневно интенсивно перемешивались до установления равновесия, после чего фильтровались через плотный бумажный фильтр и в фильтрате измерялась величина pH и определялась остаточная концентрация урана.

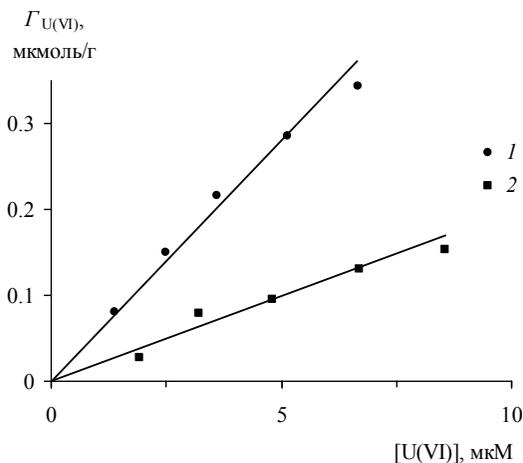


Рис. 3.19. Зависимость удельного поглощения урана (VI) океанскими фосфоритами от его равновесной концентрации в морской воде [21]

1 – фосфатизированный копролит с шельфа Намибии, 2 – фосфатизированный известняк с подводных гор Тихого океана

Из экспериментальных данных (рис. 3.19) следует, что с ростом равновесной концентрации урана (VI) до $7\text{--}9 \text{ мкМ}$ наблюдается линейное

увеличение его удельного поглощения фосфоритами, описываемое уравнением:

$$G_{U(VI)} = K_d[U(VI)], \quad (3.30)$$

где $G_{U(VI)}$ – удельное поглощение урана, мкмоль/г; $[U(VI)]$ – равновесная концентрация урана в морской воде, мкМ; K_d – коэффициент распределения урана между твердой фазой и раствором, л/г.

Среднее значение коэффициента распределения урана для фосфатизированного копролита (0.057 л/г) примерно в 3 раза превышает соответствующую величину для фосфатизированного известняка (0.019 л/г), несмотря на более высокую исходную концентрацию урана в самом образце. Это позволяет связать интенсивное поглощение урана (VI) фосфатизированным копролитом с повышенным содержанием в нем органического вещества. Полученные результаты могут рассматриваться как подтверждение важной роли органического вещества в накоплении урана океанскими фосфоритами.

3.4. ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 3

1. *Батурин Г.Н.* Уран в современном морском осадкообразовании. М.: Атомиздат, 1975. 151 с.
2. *Батурин Г.Н.* Геохимия и генезис железомарганцевых конкреций // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1990. № 8. С. 85–97.
3. *Батурин Г.Н.* Фосфатонакопление в океане. М.: Наука, 2004. 464 с.
4. *Виноградов А.П.* Введение в геохимию океана. М.: Наука, 1967. 215 с.
5. *Гордеев В.В.* Речной сток в океан и черты его геохимии. М.: Наука, 1983. 160 с.
6. *Градусов Б.П., Чижикова Н.П.* Факторы и география глинистых минералов речного стока // Докл. АН СССР. 1977. Т. 234. № 2. С. 425–428.
7. *Зайцева Е.Д.* Состав обменных катионов осадков Тихого океана // Тихий океан. Химия Тихого океана. М.: Наука, 1966. С. 283–288.
8. *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.
9. *Кокотов Ю.А., Пасечник В.А.* Равновесие и кинетика ионного обмена. М.: Химия, 1970. 336 с.
10. *Легенченко И.А., Рутковский В.М., Суранова З.П., Цикало Л.А.* Скорость поглощения ионов кальция и лантана монтмориллонитом // Журн. физич. химии. 1975. Т. 69. № 7. С. 1799–1800.
11. *Лисицын А.П.* Осадконакопление в океанах. М.: Наука, 1978. 392 с.

12. Романкевич Е.А. Живое вещество Земли (биогеохимические аспекты проблемы) // Геохимия. 1988. № 2. С. 292–306.
13. Савенко А.В. Соосаждение фосфора с гидроксидом железа, образующимся при смешении подводных гидротермальных растворов с морской водой (по экспериментальным данным) // Геохимия. 1995. № 9. С. 1383–1389.
14. Савенко А.В. Экспериментальное изучение сорбции Hg на минеральных взвесьях в зоне смешения речных и морских вод // Водные ресурсы. 2000. Т. 27. № 6. С. 755–758.
15. Савенко А.В. Сорбция UO_2^{2+} на карбонате кальция // Радиохимия. 2001. Т. 43. № 2. С. 174–177.
16. Савенко А.В. О механизме накопления фосфора в железомарганцевых конкрециях океана // Геохимия. 2001. № 5. С. 573–576.
17. Савенко А.В. Сорбция фосфатов на кальците и арагоните из морской воды // Геохимия. 2001. № 11. С. 1246–1248.
18. Савенко А.В. Геохимия стронция, фтора и бора в зоне смешения речных и морских вод. М.: ГЕОС, 2003. 170 с.
19. Савенко А.В. Факторы, контролирующие геохимию урана в зоне смешения речных и морских вод // Геохимия. 2007. № 9. С. 1030–1037.
20. Савенко А.В., Батулин Г.Н. Экспериментальное изучение сорбции фосфора на диоксиде марганца // Геохимия. 1996. № 5. С. 472–474.
21. Савенко А.В., Батулин Г.Н. Экспериментальное изучение поглощения уранил-ионов океанскими фосфоритами // Радиохимия. 2002. Т. 44. № 5. С. 443–444.
22. Савенко В.С. Биогенная седиментация, диагенез и генезис железомарганцевых конкреций // Докл. АН СССР. 1984. Т. 276. № 2. С. 431–434.
23. Савенко В.С. Элементарный химический состав океанского планктона // Геохимия. 1988. № 8. С. 1084–1089.
24. Савенко В.С. Физико-химический анализ процессов формирования железомарганцевых конкреций в океане. М.: ГЕОС, 2004. 156 с.
25. Савенко В.С. Химический состав взвешенных наносов рек мира. М.: ГЕОС, 2006. 175 с.
26. Савенко В.С., Ерофеева Е.А. О механизме сорбции фосфатов на гидроксиде железа // Водные ресурсы. 1999. Т. 26. № 3. С. 353–355.
27. Спири Н.С. Поглощенный комплекс морских отложений // Тр. НИИ Геологии Арктики. 1969. Т. 161. № 4. С. 21–61.
28. Супаташвили Г.Д., Шарова И.А., Голиадзе Н.С. Роль сорбционных процессов в межfazном распределении меди в природных водах // Литология и полезные ископаемые. 1977. № 6. С. 99–104.

29. *Челищев Н.Ф., Володин В.Ф.* Кинетика ионного обмена щелочных и щелочноземельных металлов на природном клиноптилолите // Геохимия. 1976. № 12. С. 1803–1812.
30. *Burnett W.C., Veeh H.H.* Uranium-series distquilibrium studies in phosphorite nodules from South America // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1977. V. 41. № 6. P. 755–764.
31. *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.
32. *Fournier P., Oelkers E.H., Gout R.* An experimental study of lead adsorption to kaolinite surface in the presence and absence of organic acid // *Mineral. Mag.* 1998. V. 62A. P. 464–465.
33. *Kolodny Y.* Phosphorites // *The Sea.* N.Y.: Wiley, 1981. V. 7. P. 981–1023.
34. *Martin J.M., Meybeck M.* Elemental mass-balance of material carried by major world rivers // *Marine Chem.* 1979. V. 7. № 2. P. 173–206.
35. *Mc Kelvey V.E., Wright N.A., Bowen R.W.* Analysis of the world distribution of metal-rich sub-sea manganese nodules // *US Geol. Surv. Circ.* 1983. № 886. P. 1–55.
36. *Okumura M., Kitano Y., Idogaki M.* Removal of anions by carbonate sedimentation from seawater // *Geochem. J.* 1983. V. 17. № 2. P. 105–110.
37. *Okumura M., Kitano Y., Idogaki M.* Incorporation of fluoride ions into calcite – Effect of organic materials and magnesium ions in a parent solution // *Geochem. J.* 1983. V. 17. № 5. P. 257–263.
38. *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.
39. *Sayles F.L., Mangelsdorf P.C.* Cation-exchange characteristics of Amazon River suspended sediment and its reaction with sea water // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1979. V. 43. № 5. P. 767–779.
40. *Scheckel K.G., Sparks D.L.* Assessment of Ni sorption mechanisms on soil mineral surfaces using time-resolved X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy // *Mineral. Mag.* 1998. V. 62A. P. 1330–1331.
41. *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.
42. *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.
43. *Walling D.E., Webb B.W.* Material transport by the worlds river // *IANS Publ.* 1987. № 164. P. 313–329.

Глава 4

СООСАЖДЕНИЕ

В процессе образования осадка твердой фазы в его 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 в миграции микроэлементов.

4.1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Весьма упрощенно соосаждение можно представить 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 происходит с 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 образовывать 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

$$\frac{dm_A}{dm_B} = \lambda_A \frac{a_A}{a_B}, \quad (4.1)$$

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:

$$dm_A = -Vd[A], \quad (4.2)$$

$$dm_B = -Vd[B], \quad (4.3)$$

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

$$a_i = [i]f_i, \quad (4.4)$$

вместо (4.1) получим уравнение

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \lambda_A^* \frac{[A]}{[B]}, \quad (4.5)$$

где $\lambda_A^* = \lambda_A(f_A/f_B)$. В большинстве интересных для геохимии случаев осаждение твердых фаз не вызывает сильных изменений состава растворов, сопровождающихся существенным изменением коэффициентов активности (исключение представляет образование соляных отложений из рассолов). Поэтому эффективный коэффициент распределения λ_A^* , как правило, можно считать постоянной величиной. Интегрирование (4.5) приводит к логарифмическому закону Дернера–Госкинса [31]:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = \lambda_A^* \ln \frac{[B]}{[B]_0}, \quad (4.6)$$

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:

$$x_A = \frac{\Delta[A]}{\Delta[A] + \Delta[B]} = \frac{\Delta[A]}{\Delta[X]}, \quad (4.7)$$

$$x_B = \frac{\Delta[B]}{\Delta[A] + \Delta[B]} = \frac{\Delta[B]}{\Delta[X]}, \quad (4.8)$$

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

Уравнение Дернера–Госкинса относится к случаю квазиравновесного соосаждения, когда скорость образования осадка настолько мала, что в каждый момент времени между раствором, поверхностным и подповерхностным слоями твердой фазы успевает установиться равновесие. При быстром образовании осадка равновесие не достигается, и величина λ_A^* становится функцией скорости процесса. Например, по экспе-

риментальным данным [43], с ростом скорости осаждения кальцита (v , мг $\text{CaCO}_3/\text{мин}$) происходит снижение эффективного коэффициента распределения для марганца, кобальта и кадмия и увеличение – для стронция:

$$\lg \lambda_{\text{Mn}}^* = -0.266 \lg v + 1.35,$$

$$\lg \lambda_{\text{Co}}^* = -0.173 \lg v + 0.68,$$

$$\lg \lambda_{\text{Cd}}^* = -0.194 \lg v + 1.46,$$

$$\lg \lambda_{\text{Sr}}^* = 0.249 \lg v - 1.57.$$

Поскольку величина λ^* зависит как от состава растворов, так и от скорости образования осадка, пропорциональной степени пересыщения, при экспериментальном моделировании процессов соосаждения необходимо стремиться к максимально полному соответствию всех этих параметров природным условиям.

Следует также отметить, что после образования твердой фазы между раствором и ее поверхностью устанавливается адсорбционное равновесие и в итоге, если не предпринимать специальных мер, экспериментальные данные относятся к суммарному эффекту соосаждения и адсорбции, однако вклад последней, как правило, существенно меньше.

4.2. МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ СООСАЖДЕНИЯ

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 добиться поддержания динамического равновесия между подводом реагентов, с одной стороны, и образованием зародышей твердой фазы с их последующим ростом – с другой. Поэтому чаще используется более простая техника экспериментов, заключающаяся в создании начального состояния пересыщения с дальнейшим отбором и анализом либо интегральных проб осадков, либо проб, соответствующих определенному временному интервалу течения процесса.

При экспериментальном изучении процессов соосаждения очень важно, чтобы установилось равновесное соотношение между всеми формами растворенных веществ. Для этого обычно применяют длительную

выдержку исходных растворов, причем наиболее предпочтительно доводить их до состояния, максимально приближающегося к условиям, при которых начинается осаждение твердой фазы, но их не достигающего.

4.3. ПРИМЕРЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ СООСАЖДЕНИЯ

4.3.1. Соосаждение фосфатов с карбонатом кальция

В качестве примеси фосфор присутствует в гипергенных карбонатах, образование которых в современную эпоху обусловлено в основном деятельностью живых организмов. В верхнем эвфотическом слое водоемов выделение CaCO_3 вызвано подщелачиванием среды в результате превышения продукции органического вещества над его деструкцией и сопряженным с этим увеличением активности ионов CO_3^{2-} . Осаждение CaCO_3 в поровых растворах донных отложений связано с увеличением активности ионов CO_3^{2-} преимущественно вследствие накопления растворенных карбонатов – продуктов деструкции органического вещества. В первом случае образование CaCO_3 происходит при высоких значениях pH и низких концентрациях растворенных фосфатов, поскольку фосфор потребляется продуцируемым органическим веществом; во втором – при pH, не очень сильно отличающемся от значений, характерных для придонных вод, но при значительно более высоких концентрациях растворенного минерального фосфора. Присутствие фосфора в CaCO_3 связано, по-видимому, с изоморфным замещением $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$, на которое, помимо температуры, должен оказывать влияние состав растворов и особенно величина pH, определяющая при заданных концентрациях растворенных фосфатов и карбонатов отношение активностей $a_{\text{PO}_4^{3-}} / a_{\text{CO}_3^{2-}}$.

4.3.1.1. Соосаждение фосфатов с CaCO_3 в пресных водах в условиях интенсивного фотосинтеза

По данным натурных наблюдений, во многих эвтрофных и гипертрофных озерах во время летнего цветения происходит снижение концентрации растворенного минерального фосфора, который, как предполагают, соосаждается с образующимся в эвфотическом слое CaCO_3 [47]. Эта трактовка уменьшения содержания растворенных фосфатов неоднозначна, поскольку одновременно с образованием CaCO_3 происходит

сильное биологическое извлечение фосфора. В литературе имеются экспериментальные данные по моделированию соосаждения фосфатов с CaCO_3 в пресной воде при $\text{pH} = 9\text{--}10$ [48], которых, однако, недостаточно для полного решения вопроса. Несмотря на то что в природных условиях максимальные значения pH во время интенсивного фотосинтеза редко превышают $9.5\text{--}10$, осаждение основной массы CaCO_3 должно происходить в еще более щелочной среде вблизи поверхности клеток растущих водорослей.

Соосаждение растворенного минерального фосфора с CaCO_3 при $\text{pH} > 10$ и температуре 25°C экспериментально изучалось в [18]. Для этого в предварительно отстоявшейся в течение 3 суток и отфильтрованной через плотный бумажный фильтр воде из поверхностного слоя Можайского водохранилища искусственно увеличивали содержание растворенного минерального фосфора до $0.1\text{--}0.3$ мг Р/л введением раствора KH_2PO_4 с концентрацией 100 мг Р/л. В конические колбы вносили по 250 мл отфильтрованной воды с фосфатами и при интенсивном перемешивании повышали величину pH добавлением небольших количеств 1 М раствора NaOH . Сразу после этого отбирали аликвоты для определения исходных величин щелочности и pH и плотно закрывали колбы полиэтиленовой пленкой. На следующий день после осаждения CaCO_3 пробы фильтровали через плотный бумажный фильтр. В фильтрате определялись величины pH и щелочности, а также концентрации растворенных кальция и минерального фосфора. Количество осажденного CaCO_3 находилось по разности исходных и конечных концентраций растворенного кальция и (или) карбонатной щелочности.

Проведенные эксперименты показали, что снижение концентрации фосфатов в растворе зависит как от количества образовавшегося CaCO_3 (или снижения концентрации кальция), так и от исходной концентрации фосфора (рис. 4.1). С увеличением количества CaCO_3 происходит рост выведения фосфатов, причем в интервале pH от 9.9 до 10.7 зависимость почти линейна, а при дальнейшем повышении pH до 11.2 угол наклона резко возрастает. При одинаковом количестве образовавшегося CaCO_3 величина удаления растворенных фосфатов практически линейно зависит от их исходной концентрации. Так, при уменьшении концентрации кальция на 2 мг/л и исходном содержании фосфатов 0.1 , 0.2 и 0.3 мг Р/л концентрация последних снизилась соответственно на 0.010 , 0.020 и 0.031 мг Р/л.

Незначительное изменение содержания растворенных карбонатов и кальция (менее чем на 10%) позволяет проанализировать зависимость соосаждения фосфатов с CaCO_3 от величины pH . При увеличении pH с 9.9 до 10.7 наблюдается плавное уменьшение отношения $\Delta[\text{P}]/\Delta[\text{Ca}]$ для всех исходных концентраций растворенного минерального фосфора,

которое при $\text{pH} = 10.7\text{--}11.2$ сменяется резким возрастанием до 0.016 и 0.037 при исходных концентрациях фосфатов 0.2 и 0.3 мг Р/л (рис. 4.2). Наиболее вероятной причиной роста отношения $\Delta[\text{P}]/\Delta[\text{Ca}]$ при высоких значениях pH и концентрациях растворенных фосфатов является то, что, помимо соосаждения фосфора с CaCO_3 , идет образование гидроксилapatита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ с весовым отношением Р/Са, равным ~ 0.5 . В области, где происходит только соосаждение, зависимость отношения $\Delta[\text{P}]/\Delta[\text{Ca}]$ от исходной концентрации растворенных фосфатов и величины pH описывается общим уравнением

$$\Delta[\text{P}]/\Delta[\text{Ca}] = (0.24 - 0.0174\text{pH})[\text{P}], \quad \sigma = \pm 0.0007, \quad (4.9)$$

где $\Delta[\text{P}]$ и $\Delta[\text{Ca}]$ – изменение концентраций минерального фосфора и кальция в растворе в результате осаждения CaCO_3 , мг/л; $[\text{P}]$ – исходная концентрация минерального фосфора, мг/л.

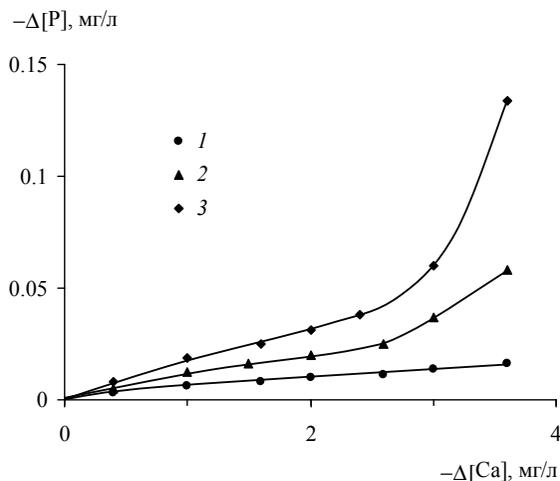


Рис. 4.1. Зависимость величины удаления фосфатов из раствора от изменения концентрации растворенного кальция, вызванного образованием CaCO_3 [18]

Здесь и на рис. 4.2 1–3 соответствуют исходным концентрациям фосфатов 0.1, 0.2 и 0.3 мг Р/л

С ростом исходной концентрации растворенных фосфатов содержание фосфора в осадке CaCO_3 значительно увеличивается, тогда как при повышении pH с 9.9 до 10.7 (до начала предполагаемого образования гидроксилapatита) изменяется довольно слабо. При концентрации фосфатов в исходном растворе 0.1, 0.2 и 0.3 мг Р/л содержание фосфора в CaCO_3 находится соответственно в пределах 0.20–0.30, 0.40–0.52 и 0.62–0.80 вес. %.

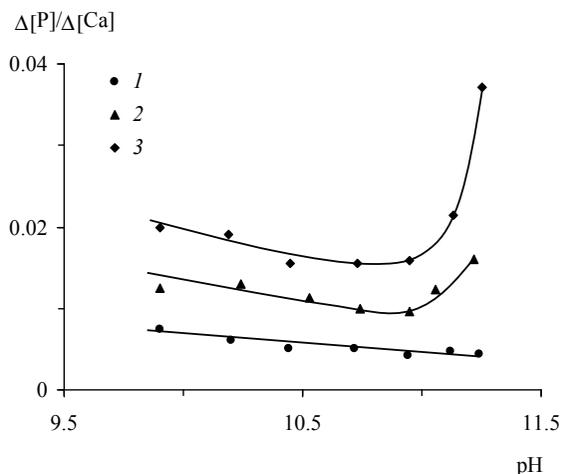


Рис. 4.2. Зависимость весового отношения $\Delta[P]/\Delta[Ca]$ от величины рН в опытах по сосаждению фосфатов с $CaCO_3$ [18]

Приведенные результаты удовлетворительно согласуются с данными других экспериментальных работ, выполненных при более низких значениях рН. Дж.Клейнер [42] проводил сосаждение фосфатов с $CaCO_3$ в воде из гипопимниона оз. Констанс с концентрацией растворенного минерального фосфора 0.062 мг Р/л и величиной рН = 9.2, искусственно созданной добавлением NaOH. Поскольку самопроизвольного осаждения $CaCO_3$ не наблюдалось, вводились затравки в виде суспензии $CaCO_3$. Концентрация фосфора в осадке $CaCO_3$ составляла 0.13–0.14%, что близко соответствует результатам экспериментов при высоких рН. Аналогичные исследования проводились в воде оз. Лоуренс (Мичиган) с содержанием кальция 69.3 мг/л и фосфатов 0.025 мг Р/л [48]. Величина рН в опытах изменялась от 9 до 10 путем добавления фиксированных количеств 0.2 М раствора Na_2CO_3 . Количество фосфора в осадке $CaCO_3$, рассчитанное по данным [48], уменьшалось с 0.016 до 0.012% при увеличении рН с 9 до 10, что несколько меньше соответствующих величин, полученных в работах [18] и [42]. По-видимому, это обусловлено не только более низким отношением исходных концентраций фосфатов и кальция в растворе, но и повышенным содержанием карбонатов, поскольку, в отличие от других экспериментов, где вводились добавки NaOH, подщелачивание в опытах осуществлялось добавлением Na_2CO_3 .

Режим фосфора в водоемах контролируется многими факторами, в силу чего по материалам натуральных наблюдений довольно сложно количественно оценить вклад сосаждения с карбонатом кальция. Однако в некоторых случаях, когда образование $CaCO_3$ идет весьма интенсивно,

а другие внутриводоемные процессы играют второстепенную роль, это оказывается возможным. Такая ситуация сложилась при проведении натуральных экспериментов на оз. Черном [47]. Было обнаружено, что увеличение концентрации нитратов вызывает сильное снижение щелочности и содержания растворенных фосфатов и существенно не влияет на величины биомассы и первичной продукции. При допущении, что разность концентраций растворенных фосфатов в контрольном опыте и опыте с добавкой нитратов (~0.25 мг P/л) обусловлена исключительно соосаждением с карбонатом кальция, расчетное содержание фосфора в CaCO_3 составило 0.32%.

Таким образом, результаты экспериментов и данные натуральных наблюдений согласованно свидетельствуют о том, что в пресных водах соосаждение фосфора с карбонатом кальция существенно зависит от концентрации растворенных фосфатов и приводит к накоплению фосфора в осадке CaCO_3 от 0.11–0.13 вес. % при содержании фосфатов 0.05 мг P/л до 0.5–0.8 вес. % при содержании фосфатов 0.2–0.3 мг P/л. Этот процесс играет важную роль во внутриводоемных циклах фосфора, особенно при больших величинах первичной продукции и жесткости, способствующих образованию CaCO_3 .

4.3.1.2. Соосаждение фосфатов с CaCO_3 в поровых водах морских и океанских осадков

Как отмечалось выше, образование CaCO_3 на стадии диагенеза связано с увеличением концентрации растворенного неорганического углерода в поровых водах в результате окисления органического вещества осадков. Сведения о соосаждении фосфора с CaCO_3 в условиях, соответствующих поровым растворам донных отложений морей и океанов, практически отсутствуют. В силу этого обстоятельства большое значение имеют данные экспериментального моделирования процесса соосаждения фосфатов с CaCO_3 в морской воде с повышенными величинами карбонатной щелочности, характерными для поровых растворов морских и океанских осадков [13].

В опытах использовалась искусственная морская вода с соленостью 35‰ и исходной концентрацией фосфатов 3, 6 и 9 мкМ. К 200 мл морской воды добавлялось 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 наблюдалось образование тонкой взвеси CaCO_3 , после чего пробы отфильтровывались через плотный бумажный фильтр и в фильтрах определялись величины pH, карбонатной щелочности и концентрация растворенного минерального фосфора. Температура составляла 22°C.

Проведенные эксперименты показали существование линейной зависимости между содержанием фосфора в осадке CaCO_3 и исходной концентрацией растворенных фосфатов, причем эффективность процесса соосаждения возрастала с уменьшением количества образовавшейся твердой фазы (рис. 4.3). Полученные данные удовлетворительно описываются логарифмической зависимостью:

$$\ln \frac{[P]}{[P]_0} = -0.21 + 3.54 \ln \frac{\text{Alk}}{\text{Alk}_0}, \quad r = 0.953, \quad (4.10)$$

похожей на уравнение Дернера–Госкинса (4.6), но содержащей в отличие от него свободный член (рис. 4.4).

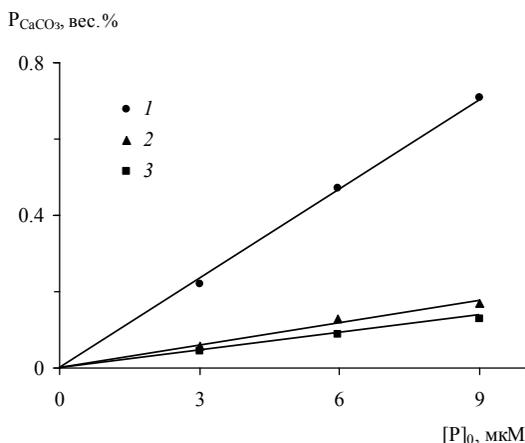


Рис. 4.3. Зависимость содержания фосфора в осадке CaCO_3 от исходной концентрации растворенных фосфатов в морской воде [13]

Здесь и на рис. 4.4 и 4.5 исходная карбонатная щелочность: 1 – 6 мг-экв/л, 2 – 9 мг-экв/л, 3 – 12 мг-экв/л

Не приводит к существенным улучшениям и использование для обработки экспериментальных данных другой модели соосаждения, основанной на предположении об образовании поверхностного комплекса, подобного апатитовой фазе, устойчивость которого обратно пропорциональна величине карбонатной щелочности морской воды [13]. Полученное итоговое выражение

$$-\ln \frac{[P]}{[P]_0} = A \ln \left(\frac{\text{Alk} + a/b}{\text{Alk}_0 + a/b} \right), \quad (4.11)$$

где a , b , c – постоянные величины, $A = 0.5c/b$, $a = 7.12$, $b = 2.48$, аппроксимирует фактические данные практически с таким же коэффициентом

корреляции ($r = 0.962$), что и уравнение Дернера–Госкинса (4.6), и также содержит не следующий из теории свободный член (рис. 4.5). Наличие свободного члена может быть связано с различными не учитываемыми в простейших моделях факторами, но высокие коэффициенты корреляции дают основание для использования обеих моделей в практических расчетах.

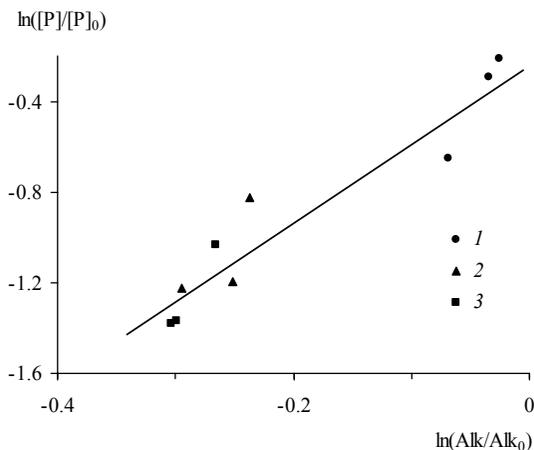


Рис. 4.4. Аппроксимация экспериментальных данных по соотношению фосфатов с CaCO_3 в морской воде [13] по уравнению Дернера–Госкинса (4.6)

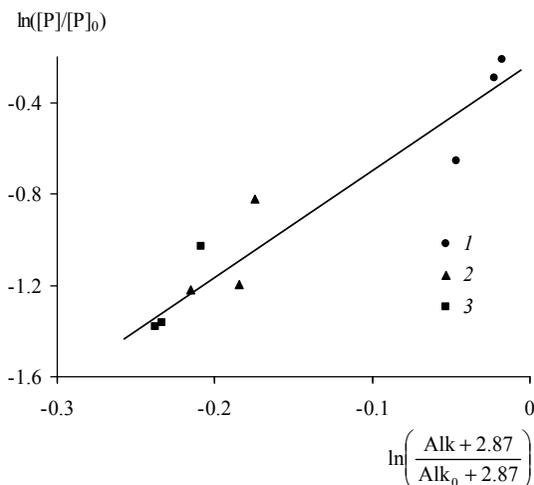


Рис. 4.5. Аппроксимация экспериментальных данных по соотношению фосфатов с CaCO_3 в морской воде [13] по уравнению (4.11)

4.3.2. Соосаждение стронция с карбонатом кальция в зоне смешения речных и морских вод

В устьевых областях рек, расположенных в зонах аридного и семи-аридного климата (в частности, Волги, Урала, Кубани, Дона, Амударьи, Сырдарьи), установлено образование хемогенного карбоната кальция [1, 26–28], которое может существенно влиять на трансформацию стока растворенных микроэлементов, способных эффективно соосаждаться с CaCO_3 . Количественно оценить роль этого процесса по результатам натурных наблюдений чрезвычайно трудно, поскольку в пробах речных взвесей невозможно отделить и раздельно проанализировать автохтонный и аллохтонный карбонат кальция. В связи с этим экспериментальное моделирование является не только наиболее надежным, но и практически единственным способом решения данной задачи.

В литературе имеются многочисленные экспериментальные данные по соосаждению стронция с CaCO_3 в пресных и морских водах, которые мало пригодны для анализа процессов трансформации потоков растворенного стронция на геохимическом барьере река–море, поскольку не охватывают диапазон промежуточной солености. Экспериментальное моделирование соосаждения стронция с карбонатом кальция в растворах, имитирующих воды устьевых областей рек с различной соленостью, проведено в работе [22].

Эксперименты состояли из двух серий, в которых моделировалось взаимодействие речного стока с водами Мирового океана и Каспийского моря. В опытах использовалась бескарбонатная искусственная морская вода с соленостью 70‰, а также бескарбонатные растворы, приготовленные путем двукратного упаривания вод р. Волги с минерализацией 350 мг/л и Северного Каспия с соленостью 11.8‰. Для нейтрализации растворенных карбонатов в волжскую и каспийскую воды добавлялось эквивалентное карбонатной щелочности количество HCl (до $\text{pH} = 4.5$). Затем растворы концентрировались при кипячении в 2 раза, в результате чего происходило удаление образовавшейся в ходе реакции CO_2 . Оставшийся избыток HCl , в свою очередь, нейтрализовывался добавлением небольшого количества карбоната кальция, после чего растворы быстро отфильтровывались через плотный бумажный фильтр. Конечная величина карбонатной щелочности упаренных растворов не превышала 0.5 мг-экв/л. Содержание стронция и макрокомпонентов в водах р. Волги и Северного Каспия после замещения карбонатов хлоридами и двукратного концентрирования, а также в бескарбонатной искусственной морской воде с соленостью 70‰ приведено в табл. 4.1. Для создания состояния пересыщения по CaCO_3 использовались смешанные растворы NaHCO_3 – Na_2CO_3 , состав которых приведен в табл. 4.2.

Таблица 4.1. Концентрации стронция и компонентов основного солевого состава (мМ) в бескарбонатных растворах, использовавшихся в экспериментах

Компонент	р. Волга *	Северный Каспий *	Искусственная морская вода с соленостью 70‰
Sr ²⁺	0.008	0.240	0.173
Na ⁺	1.16	250.4	958.0
K ⁺	0.22	4.7	20.9
Mg ²⁺	0.84	55.6	109.2
Ca ²⁺	4.46	15.1	21.0
Cl ⁻	9.10	274.8	1117.3
SO ₄ ²⁻	1.44	57.6	57.8

Примечание: * после замещения карбонатов хлоридами и двукратного концентрирования.

Таблица 4.2. Химический состав и величины щелочности карбонатных растворов, использовавшихся в экспериментах

Концентрации, мМ		Alk, мг-экв/л
NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	
4.0	4.2	12.57
4.0	8.4	21.00
4.0	12.6	29.40
4.0	16.8	38.30

Эксперименты проводились следующим образом. Упаренная в 2 раза бескарбонатная вода р. Волги смешивалась в различных пропорциях с морской или каспийской водами, которые также были лишены растворенных карбонатов и содержали удвоенное количество других компонентов. По 100 мл каждой из смесей с определенным соотношением речной и морской (каспийской) воды помещалось в 4 конические колбы, после чего в них при перемешивании добавлялся такой же объем одного из карбонатных растворов. Доля морской (каспийской) воды в экспериментах изменялась от 0.05 (0.1) до 1.0. Содержание растворенных компонентов близко соответствовало природным концентрациям в зонах смешения речных и морских вод. После образования осадка CaCO₃, происходившего в течение суток, пробы фильтровались через плотный бумажный фильтр. В фильтрате измерялись величины pH, карбонатной щелочности и остаточная концентрация растворенного стронция. Температура составляла 25°C.

Для определения начальной величины рН, необходимой для расчета исходных соотношений компонентов карбонатной системы, были проведены аналогичные эксперименты с искусственными бескарбонатными растворами, имитирующими воды р. Волги, Северного Каспия и Мирового океана с удвоенным содержанием главных ионов, в которых кальций был замещен эквивалентным количеством магния для предотвращения образования CaCO_3 в процессе измерений. Определение исходного содержания растворенного стронция проводилось в дополнительных “холостых” опытах, в которых к 100 мл смесей упаренных в 2 раза речных и морских (каспийских) вод добавлялось такое же количество дистиллированной воды вместо карбонатных растворов. Удаление кальция из раствора, вызванное образованием CaCO_3 , вычислялось по изменению карбонатной щелочности: $\Delta[\text{Ca}] = \Delta\text{Alk}/2$. Это позволило повысить точность оценок, поскольку содержание растворенного кальция в морской (каспийской) воде значительно превышало количество образовавшегося CaCO_3 .

Поскольку образование труднорастворимого SrCO_3 заведомо не исключалось, для начальных и конечных условий всех экспериментов была рассчитана степень насыщения растворов относительно этой фазы. Оказалось, что только в трех опытах начальное произведение активностей $a_{\text{Sr}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}$ превышало значение термодинамического произведения растворимости. Однако и в этом случае образование SrCO_3 было маловероятным, поскольку исходное пересыщение (3.7–11.6) было существенно ниже величины предельного пересыщения (30–40 по данным [24]), при котором должно начинаться спонтанное осаждение данной твердой фазы. Это позволяет считать, что в проведенных экспериментах удаление стронция из раствора обусловлено исключительно соосаждением с CaCO_3 .

Результаты экспериментов показали существование четко выраженной связи между величинами ΔAlk и $\Delta[\text{Sr}]$, общей для растворов различной солености и близкой по форме для опытов с водами Мирового океана и Каспийского моря (рис. 4.6). Полученные данные удовлетворительно описываются зависимостью

$$\ln \frac{[\text{Sr}]}{[\text{Sr}]_0} = 0.24 + 1.10 \ln \frac{[\text{Ca}]}{[\text{Ca}]_0}, \quad r = 0.959, \quad (4.12)$$

отличающейся от уравнения Дернера–Госкинса (4.6) присутствием свободного члена (рис. 4.7). Эффективный коэффициент распределения стронция $\lambda_{\text{Sr}}^* = 1.10$ в этой зависимости близко соответствует имеющимся сведениям о λ_{Sr}^* для хемогенного арагонита (1.00–1.15 [37, 40]) и значительно превышает λ_{Sr}^* для хемогенного кальцита (0.02–0.19 [37, 39, 41, 43, 49–51]).

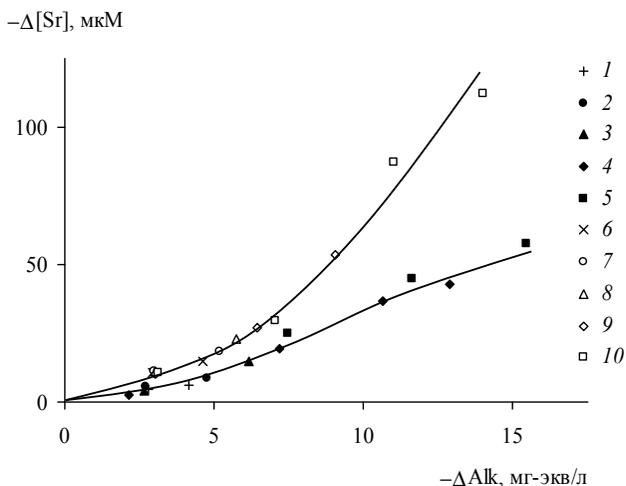


Рис. 4.6. Зависимость между изменением карбонатной щелочности и концентрации растворенного стронция при осаждении CaCO_3 из растворов различной солености, имитирующих воды устьевых областей рек [22]

Здесь и на рис. 4.7: 1–5 – смешение речных и морских вод, доля морской воды соответственно 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 и 1.0; 6–10 – смешение волжских и каспийских вод, доля морской воды соответственно 0.1, 0.2, 0.3, 0.5 и 1.0

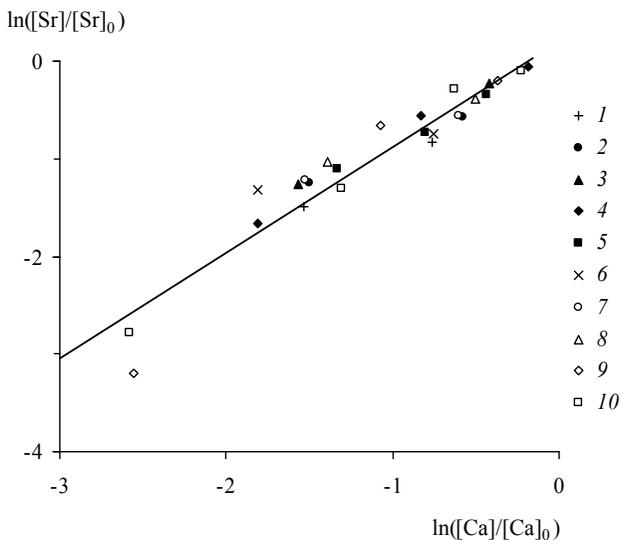


Рис. 4.7. Аппроксимация экспериментальных данных по соосаждению стронция с CaCO_3 в зоне смешения речных и морских вод [22] по уравнению Дернера–Госкинса (4.6)

Наличие в уравнении (4.12) довольно большого свободного члена свидетельствует о недостаточности простейшей модели Дернера–Госкинса, которая не учитывает влияние других присутствующих в растворе компонентов, также способных входить в кристаллическую решетку CaCO_3 . Конкуренция с катионами (в первую очередь с ионами магния) должна приводить к снижению λ_{Sr}^* , которое в первом приближении можно аппроксимировать линейной зависимостью

$$\lambda_{\text{Sr}}^* = \lambda_{\text{Sr}}^0 (1 - k[\text{Mg}]), \quad (4.13)$$

где λ_{Sr}^0 – коэффициент распределения стронция для безмагневых растворов, k – коэффициент пропорциональности, $[\text{Mg}]$ – текущая концентрация ионов магния.

Допустим, что влияние стронция и других растворенных компонентов на соосаждение магния с CaCO_3 пренебрежимо мало и текущая концентрация магния в растворе описывается соотношением Дернера–Госкинса:

$$[\text{Mg}] = [\text{Mg}]_0 \left(\frac{[\text{Ca}]}{[\text{Ca}]_0} \right)^{\lambda_{\text{Mg}}}, \quad (4.14)$$

где $[\text{Mg}]_0$ – концентрация растворенного магния до образования твердой фазы, λ_{Mg} – коэффициент распределения магния между CaCO_3 и раствором. Тогда, используя (4.13) и (4.14), получим дифференциальное уравнение

$$\frac{d[\text{Sr}]}{d[\text{Ca}]} = \lambda_{\text{Sr}}^0 \left\{ 1 - k[\text{Mg}]_0 \left(\frac{[\text{Ca}]}{[\text{Ca}]_0} \right)^{\lambda_{\text{Mg}}} \right\} \frac{[\text{Sr}]}{[\text{Ca}]}, \quad (4.15)$$

решение которого имеет вид

$$\ln \frac{[\text{Sr}]}{[\text{Sr}]_0} = \lambda_{\text{Sr}}^0 \ln \frac{[\text{Ca}]}{[\text{Ca}]_0} + \frac{k\lambda_{\text{Sr}}^0[\text{Mg}]_0}{\lambda_{\text{Mg}}} \left\{ 1 - \left(\frac{[\text{Ca}]}{[\text{Ca}]_0} \right)^{\lambda_{\text{Mg}}} \right\}. \quad (4.16)$$

Учитывая, что $[\text{Ca}] = [\text{Ca}]_0 + \Delta[\text{Ca}]$ и $\left(\frac{[\text{Ca}]}{[\text{Ca}]_0} \right)^{\lambda_{\text{Mg}}} = \left(1 + \frac{\Delta[\text{Ca}]}{[\text{Ca}]_0} \right)^{\lambda_{\text{Mg}}}$, пред-

ставим $([\text{Ca}]/[\text{Ca}]_0)^{\lambda_{\text{Mg}}}$ в форме ряда:

$$1 + \lambda_{\text{Mg}} \frac{\Delta[\text{Ca}]}{[\text{Ca}]_0} + \frac{\lambda_{\text{Mg}}(\lambda_{\text{Mg}} - 1)}{2!} \left(\frac{\Delta[\text{Ca}]}{[\text{Ca}]_0} \right)^2 + \frac{\lambda_{\text{Mg}}(\lambda_{\text{Mg}} - 1)(\lambda_{\text{Mg}} - 2)}{3!} \left(\frac{\Delta[\text{Ca}]}{[\text{Ca}]_0} \right)^3 + \dots \quad (4.17)$$

Коэффициент распределения магния между CaCO_3 и раствором (λ_{Mg}) обычно не превышает 0.05 [30, 36, 38, 45, 46, 54–56]. Поэтому членами,

содержащими $\Delta[\text{Ca}]/[\text{Ca}]_0$ в степени больше первой, можно пренебречь и привести уравнение (4.16) к удобному для обработки экспериментальных данных виду:

$$\frac{[\text{Ca}]_0}{[\text{Mg}]_0} \ln \frac{[\text{Sr}]}{[\text{Sr}]_0} = \lambda_{\text{Sr}}^0 \frac{[\text{Ca}]_0}{[\text{Mg}]_0} \ln \frac{[\text{Ca}]}{[\text{Ca}]_0} - k\lambda_{\text{Sr}}^0, \quad (4.18)$$

или

$$y = bx - a, \quad (4.19)$$

где $y = \frac{[\text{Ca}]_0}{[\text{Mg}]_0} \ln \frac{[\text{Sr}]}{[\text{Sr}]_0}$, mM^{-1} ; $x = \frac{[\text{Ca}]_0}{[\text{Mg}]_0} \ln \frac{[\text{Ca}]}{[\text{Ca}]_0}$, mM^{-1} ; $b = \lambda_{\text{Sr}}^0$;

$$a = k\lambda_{\text{Sr}}^0.$$

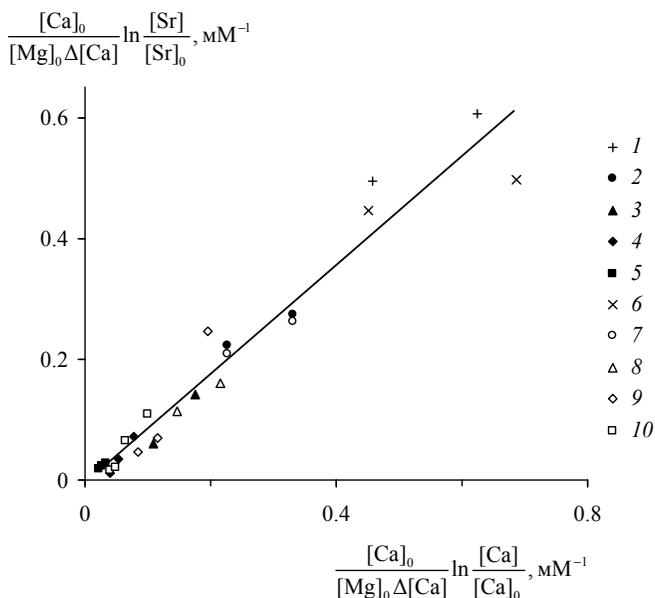


Рис. 4.8. Аппроксимация экспериментальных данных по соосаждению стронция с CaCO_3 в зоне смешения речных и морских вод [22] по уравнению (4.19)

1–5 – смешение речных и морских вод, доля морской воды соответственно 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 и 1.0; 6–10 – смешение волжских и каспийских вод, доля морской воды соответственно 0.1, 0.2, 0.3, 0.5 и 1.0

Экспериментальные данные по соосаждению стронция с карбонатом кальция хорошо описываются этой моделью (рис. 4.8) и соответствуют уравнению (4.19) с параметрами $a = 0.007$, $b = 0.91$ и $r = 0.973$. Увеличение коэффициента корреляции по сравнению с использовавшимся ра-

нее логарифмическим соотношением Дернера–Госкина может рассматриваться как подтверждение правомерности допущения (4.13) о линейной связи между коэффициентом распределения стронция и концентрацией ионов магния. Подстановка экспериментальных значений параметров $\lambda_{Sr}^0 = b = 0.91$ и $k = a/b = 0.0077$ в (4.13) дает эмпирическое соотношение для расчета эффективного коэффициента распределения стронция при соосаждении с $CaCO_3$ в растворах разного химического состава:

$$\lambda_{Sr}^* = 0.91(1 - 0.0077[Mg]), \quad (4.20)$$

где $[Mg]$ – концентрация растворенного магния, мМ. Отсюда следует, что коэффициент распределения стронция между $CaCO_3$ и раствором составляет 0.91 для пресных вод, уменьшаясь до 0.72 в водах Северного Каспия с соленостью 11.8‰ и до 0.53 в нормальной морской воде с соленостью 35‰.

Описанные эксперименты по соосаждению стронция с карбонатом кальция позволяют выяснить роль этого процесса в трансформации стока растворенного стронция в устьевых областях рек с засушливым климатом, для которых имеется необходимая информация о количестве автохтонного $CaCO_3$. По оценкам [22], образование $CaCO_3$ в устьях Дона и Волги в количестве 10–15 и 20–25% содержания взвешенного вещества (90 и 32 мг/л) эквивалентно уменьшению концентрации растворенного кальция соответственно на 3.6–5.4 и 2.6–3.2 мг/л, что не превышает 5–8% его общей концентрации в растворе. Согласно (4.20), в интервале солености от 2 до 5‰, при которой степень пересыщения по $CaCO_3$ достигает наибольших значений, величина λ_{Sr}^* составляет 0.8–0.9 и, следовательно, удаление стронция в результате соосаждения с $CaCO_3$ также должно быть невелико и не превышать 4–7%.

4.3.3. Соосаждение микроэлементов с гидроксидом железа в подводных гидротермальных плюмах

В спрединговых зонах океана сравнительно недавно был обнаружен новый тип геохимических барьеров, связанный с разгрузкой подводных гидротермальных источников. Гидротермальные растворы, имеющие температуру 300–350°C, характеризуются повышенной кислотностью (рН = 3–4), высокими концентрациями сильных восстановителей (сероводорода, метана, водорода), марганца, железа и многих других химических элементов, а также отсутствием магния, сульфатов, урана и растворенного кислорода [5, 6]. Образование гидротермальных растворов происходит в результате взаимодействия морской воды с изливающимися на дно океана базальтовыми лавами. Проникающая по трещинам

морская вода быстро нагревается и, благодаря нарушению гидростатического равновесия, стремится подняться вверх, что вызывает подсос в высокотемпературную зону новых порций холодной воды и возникновение конвективной циркуляции. В процесс гидротермальной циркуляции в спрединговых хребтах ежегодно вовлекается $(1.5 \pm 0.4) \cdot 10^{14}$ кг океанской воды, тогда как количество воды, выделяемое в магматических флюидах срединно-океанических хребтов, на 3 порядка меньше и составляет $(1.1 \pm 0.3) \cdot 10^{11}$ кг/год [6].

При взаимодействии подводных гидротермальных растворов с морской водой, имеющей слабощелочную реакцию, возникают подводные гидротермальные плюмы, которые обладают не только повышенными концентрациями растворенных форм многих рудных химических элементов, но и аномальным содержанием ряда элементов во взвешенном состоянии. По данным натурных наблюдений, проводившихся в районах выходов подводных гидротермальных источников, была установлена тесная корреляция между концентрацией взвешенного железа и содержанием взвешенных форм фосфора, мышьяка, ванадия, хрома, меди, цинка, свинца, кадмия, урана и других микроэлементов [32, 33, 35, 52]. Такое поведение химических элементов в большинстве случаев, по видимому, обусловлено их переходом во взвешенное состояние в результате соосаждения с труднорастворимым гидроксидом железа (III), образующимся при окислении двухвалентного гидротермального железа в процессе смешения подводных гидротермальных растворов с морской водой.

Для подтверждения предположения о важной роли процесса соосаждения микроэлементов с гидроксидом железа в формировании химического состава взвеси гидротермальных плюмов была проведена серия экспериментальных работ с использованием искусственной морской воды с соленостью 35‰ и переменными концентрациями изучаемых элементов [8–10, 12, 14–17, 19, 20, 23].

Величина pH в опытах варьировалась добавлением небольших аликвот HCl или NaOH. В исходные пробы вводились различные количества раствора сульфата железа (II), которое самопроизвольно окислялось до гидроксида железа (III). Изменение объема проб после добавления HCl, NaOH и FeSO₄ не превышало нескольких процентов, т.е. величина солености почти не отличалась от исходной. Температура составляла 25°C. Через 3–4 суток, когда образовывались достаточно крупные частицы осадка гидроксида железа, пробы фильтровались через плотный бумажный фильтр*. В фильтрате измерялась величина pH и определялись остаточные концентрации растворенных форм микроэлементов. В

* Предварительные эксперименты показали, что после окисления железо практически полностью (>99%) удаляется из раствора.

некоторых случаях (эксперименты по соосаждению марганца, меди, цинка, свинца и кадмия) анализу подвергался осадок гидроксида.

В результате проведенных экспериментов (табл. 4.3) установлена в общем случае нелинейная зависимость отношения i/Fe в осадке гидроксида железа от аналогичного отношения в исходном растворе. В области низких исходных отношений i/Fe , соответствующей для большинства микроэлементов природным условиям, эта зависимость сводится к линейному виду:

$$\left(\frac{i}{\text{Fe}}\right)_{\text{Fe(OH)}_3} = k \left(\frac{i}{\text{Fe}}\right)_{\text{исх. раствор}}, \quad (4.21)$$

где k – коэффициент пропорциональности. Для всех изученных химических элементов отношение i/Fe в осадке гидроксида железа увеличивалось с ростом исходной концентрации микроэлемента в растворе и при снижении величины рН. Увеличение интенсивности соосаждения при снижении рН раствора вызвано, по-видимому, уменьшением скорости окисления двухвалентного железа и, следовательно, более эффективным захватом растворенных микроэлементов.

Наиболее высокая эффективность извлечения в процессе соосаждения с гидроксидом железа характерна для ванадатов, хроматов, арсенитов, арсенатов, алюминия, галлия, меди, цинка и свинца, для которых наблюдается почти полное выведение из раствора при низких исходных отношениях i/Fe (коэффициент пропорциональности k в уравнении (4.21) равен 0.8–1.0). Соосаждение фосфатов, кремния, бора, кобальта, никеля и урана происходит несколько менее интенсивно: коэффициент пропорциональности k составляет 0.3–0.6. Наконец, удаление растворенных форм марганца, фтора, ртути и кадмия в процессе соосаждения очень мало: $k = 0.2$ для марганца, 0.1 – для фтора и ртути и 0.02 – для кадмия.

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. 4.3). Напротив, практически все железо в плюмах генетически связано с подводными гидротермальными растворами. Это позволяет по величине 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 гидроксида железа:

$$\alpha = k \left(\frac{[i]_{\text{МВ}}}{[\text{Fe}]_{\text{ГР}}} \right) \left(\frac{\text{Fe}}{i} \right)_{\text{взвесь плюмов}}, \quad (4.22)$$

Таблица 4.3. Сравнение величин атомных отношений i/Fe в вулканогенном гидроксиде железа, рассчитанных по данным экспериментального моделирования и натурных наблюдений [21]

Элемент	Средние концентрации, мкМ		Исходное отношение i/Fe в гидротермальном пломме ¹⁾ $\times 10^{-3}$	Коэффициент k в уравнении $(4.21)^2$	Отношение i/Fe в осадке $\times 10^{-3}$		
	морская вода [4]	гидротермальный раствор [6]			эксперимент	натурные наблюдения взвесь пломмов [32, 34, 35, 44, 52]	металлоносные осадки ³⁾ [6, 29]
B	425	636	6100–24000	0.048–0.017	290–410	–	2.7
F	68.4	– ⁴⁾	980–3900	0.030–0.016	29–62	–	–
Si	74.8	17550	6100–9300	0.154–0.117	940–1090	440–780	110–1400
P	1.94	0.68	27–110	0.60	16–66	180–210	17–28
V	0.029	0.14	0.45–1.7	1.0	0.45–1.7	2.5–5.1	2.2–3.0
Cr	0.005	–	0.07–0.29	1.0	0.07–0.29	0.4–1.5	0.01–1.05
As	0.027	3.02	1.2–2.4	0.80	0.96–1.9	1.5–2.0	0.31–1.9
Al	0.037	6.70	2.4–4.0	1.0	2.4–4.0	7.5–64	(0)
Ga	0.0003	–	0.004–0.017	1.0	0.004–0.017	–	0.003–0.082
Mn	0.002	1150	330	0.012–0.025	4.0–8.2	2.1–36	240–360
Co	0.0005	0.13	0.044–0.066	0.50	0.022–0.033	0.12	0.35–1.5
Ni	0.009	1.19	0.46–0.85	0.40	0.18–0.34	0.05–0.26	1.6–5.2
Cu	0.004	28.2	8.2	0.57	4.7	1.6–10	1.4–6.2
Zn	0.015	202	58	0.64	37	2.2–6.4	1.9–3.0
Pb	0.00014	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
Hg	0.000005	–	0.001–0.004	0.10	0.0001–0.0004	–	0.0009–0.0060
U	0.013	0	0.18–0.74	0.57–0.46	0.10–0.34	0.0007	0.0025–0.0053

Примечания: ¹⁾ при исходной концентрации железа в гидротермальном растворе 3.5 мМ и степени разбавления последнего 1 : 50 – 1 : 200; ²⁾ при величинах рН и исходных отношений i/Fe , соответствующих гидротермальным пломмам; ³⁾ гидротермальная составляющая металлоносных осадков; ⁴⁾ прочерк означает отсутствие данных.

где α – доля гидротермального раствора в плюме, k – коэффициент пропорциональности в уравнении (4.21), $[i]_{\text{мв}}$ – концентрация оксианиона i в морской воде, $[\text{Fe}]_{\text{гп}}$ – концентрация железа в гидротермальном растворе. Рассчитанные для различных оксианионов значения степени разбавления гидротермального раствора, при которой окисляется основная масса двухвалентного железа, достаточно близки между собой и соответствуют диапазону 1 : 50 – 1 : 200 [11].

По данным экспериментального моделирования были оценены величины отношений i/Fe во взвеси гидротермального гидроксида железа, полученные путем умножения исходных отношений i/Fe в гидротермальных плюмах (при средней концентрации железа в гидротермальном растворе 3.5 мМ [6] и степени разбавления последнего 1 : 50 – 1 : 200) на коэффициент пропорциональности k , соответствующий значениям pH и исходных отношений i/Fe в гидротермальных плюмах (табл. 4.3). Следует отметить, что для ряда микроэлементов (бора, фтора, кремния, марганца, меди, цинка и свинца) исходное отношение i/Fe в гидротермальных плюмах достаточно велико и зависимость вида (4.21) в этой области уже нелинейна. Для этих элементов значения k относятся не к линейной области зависимости (4.21), а к диапазону исходных отношений i/Fe в гидротермальных плюмах.

Экспериментальные оценки отношений i/Fe в осадке гидроксида железа хорошо согласуются с результатами натуральных наблюдений по составу взвешенного вещества гидротермальных плюмов (табл. 4.3), что свидетельствует о преобладающей роли процесса соосаждения микроэлементов с гидроксидом железа в формировании химического состава взвеси плюмов. Исключение составляют цинк, кобальт и уран, для которых наблюдаются существенные различия отношений i/Fe в осадке гидроксида железа, рассчитанных по данным экспериментального моделирования и непосредственного анализа взвеси плюмов. Превышение примерно на порядок экспериментально найденных отношений Zn/Fe во взвеси гидроксида железа по сравнению с данными натуральных наблюдений может быть связано с использованием завышенной величины среднего содержания цинка в подводных гидротермах вследствие трудности этой оценки из-за большой изменчивости его концентраций. Расхождения экспериментальных и наблюдаемых отношений Co/Fe и U/Fe в осадке, вероятно, связаны с различиями окислительно-восстановительных условий в эксперименте и природе, возникающими в результате микробиологической деятельности железобактерий, широко распространенных в районах активных проявлений подводной гидротермальной деятельности [25]. Жизнедеятельность железобактерий, связанная с выделением окислителей, стабилизирует шестивалентный уран (UO_2^{2+}), тогда как в условиях эксперимента двухвалентное железо может вос-

становливать его до труднорастворимых соединений урана (IV). По-видимому, это и является причиной значительно большего (на 3 порядка) накопления урана во взвеси гидроксида железа по данным экспериментального моделирования по сравнению с результатами натуральных наблюдений. Для кобальта изменение окислительно-восстановительных условий при участии железобактерий приводит к противоположному эффекту: в естественных условиях происходит окисление двухвалентного кобальта до труднорастворимого гидроксида кобальта (III), что вызывает увеличение интенсивности его выведения. В результате экспериментальные величины отношений Co/Fe в осадке гидроксида железа оказываются примерно на порядок ниже аналогичных отношений во взвеси гидротермальных плюмов. Однако, несмотря на описанные выше особенности поведения указанных элементов, ведущим фактором формирования взвешенного вещества гидротермальных плюмов для них также остается процесс соосаждения с гидроксидом железа.

Осаждение гидроксида железа, являющегося основной твердой фазой гидротермальных плюмов, приводит к образованию металлоносных осадков, содержащих более 10% железа в пересчете на бескарбонатное вещество. При этом особенности химического состава металлоносных осадков во многом определяются процессом соосаждения микроэлементов с гидроксидом железа на всех стадиях развития подводных гидротермальных плюмов.

Особый интерес представляет выяснение вклада вулканогенных источников в содержание в металлоносных осадках кремния. Считается, что осаждение кремнезема в современном океане осуществляется исключительно биохимическим путем в результате седиментации скелетов и панцирей кремнесодержащих 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 возникают в спрединговых зонах океана, где происходит разгрузка подводных гидротермальных источников с аномально высокими концентрациями кремния и железа (табл. 4.3).

С целью выяснения возможности абиогенного осаждения кремнезема в океане были проведены эксперименты по моделированию процесса соосаждения кремния с гидроксидом железа (III), образующимся при окислении растворенного двухвалентного железа в подводных гидротермальных плюмах [23]. В опытах использовалась искусственная морская вода с соленостью 35‰. Концентрация кремния в разных сериях экспериментов составляла 4, 16 и 28 мкМ. Величина pH варьировалась в диапазоне от 3.4 до 8.2.

Форма зависимости отношения Si/Fe в осадке гидроксида железа от величины pH морской воды показывает, что в интервале pH от 7.0 до 7.5 соосаждение кремния происходит с максимальной эффективностью, которая резко уменьшается при снижении кислотности среды и менее резко при ее увеличении (рис. 4.9). Область максимального соосаждения соответствует кислотности придонных слоев морской воды и смесей морской воды с подводными гидротермальными растворами при разбавлении последних свыше 1 : 50, когда идет окисление основной массы двухвалентного гидротермального железа.

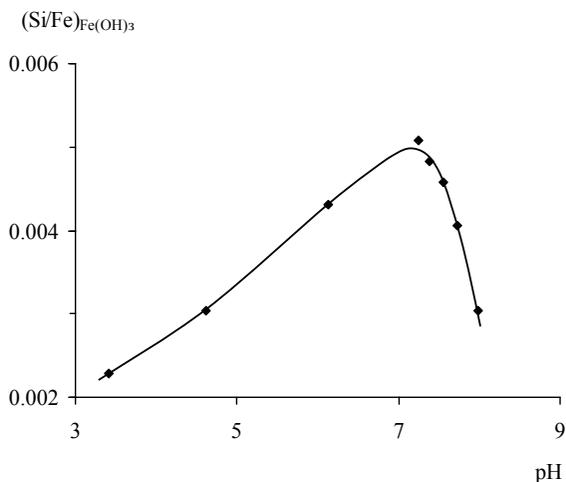


Рис. 4.9. Зависимость атомного отношения Si/Fe в осадке гидроксида железа от величины pH морской воды при содержании 4 мкМ кремния и 250 мкМ железа в исходном растворе [23]

При низких исходных отношениях Si/Fe зависимость между отношениями Si/Fe в осадке гидроксида железа и исходном растворе линейна и соответствует уравнению связи (4.21) с коэффициентом пропорциональности $k = 0.40$. При более высоких исходных отношениях Si/Fe наблюдается уменьшение эффективности соосаждения, и зависимость приобретает нелинейный вид, аналогичный форме изотермы сорбции Лэнгмюра (рис. 4.10). Полученные экспериментальные данные описываются уравнением

$$\left(\frac{\text{Si}}{\text{Fe}} \right)_{\text{Fe(OH)}_3} = \frac{0.405(\text{Si/Fe})_{\text{исх. раствор}}}{1 + 0.265(\text{Si/Fe})_{\text{исх. раствор}}}, \quad (4.23)$$

которое позволяет определять величины атомных отношений Si/Fe в осадке гидроксида железа по известным значениям исходных отноше-

ний Si/Fe в подводных гидротермальных плюмах. Для линейной формы этой зависимости

$$\frac{1}{(\text{Si/Fe})_{\text{Fe(OH)}_3}} = 0.655 + 2.47 \frac{1}{(\text{Si/Fe})_{\text{исх. раствор}}} \quad (4.24)$$

коэффициент корреляции r^2 составляет 0.999.

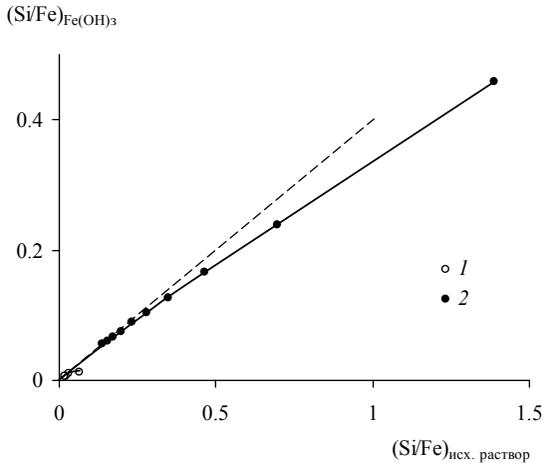


Рис. 4.10. Зависимость между отношениями Si/Fe в осадке гидроксида железа и исходном растворе [23]

1 – 28 мкМ кремния, 20–200 мкМ железа; 2 – 16 мкМ кремния, 250–1000 мкМ железа

Пунктиром показана экстраполяция линейного участка зависимости в область высоких отношений Si/Fe в исходном растворе

Расчет по уравнению (4.24) показал, что при атомном отношении Si/Fe в гидротермальных плюмах, равном 6.1–9.3 (табл. 4.3), величина соответствующего отношения в осадке гидроксида железа находится в диапазоне 0.94–1.09. Отсюда получим искомое значение коэффициента эффективности сосаждения кремния с гидроксидом железа в срединных зонах океана $k = 0.117–0.154$.

Средние величины атомных отношений Si/Fe во взвеси плюмов Срединно-Атлантического хребта, Восточно-Тихоокеанского поднятия (ВТП) и хребта Хуан-де-Фука составляют соответственно 0.78, 0.44 и 0.69 [32, 34, 52]. Близость отношений Si/Fe в осадке гидроксида железа (0.94–1.09) и взвеси плюмов (0.44–0.78) 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.

Основными генетическими компонентами осадков являются литогенный (терригенный и пирокластический) материал, кремнистый и карбонатный биогенный материал, а также материал, генетически связанный с подводными вулканическими эксгаляциями. При условии, что в карбонатном биогенном материале содержится незначительная примесь кремния, количество гидрогенно-гидротермального кремния в металлоносных осадках можно найти из балансового уравнения

$$Si_{HH} = Si_T - Si_L - Si_B, \quad (4.25)$$

где Si_T – общая (аналитически измеренная) концентрация кремния; Si_{HH} , Si_L и Si_B – концентрации гидрогенно-гидротермального, литогенного и биогенного кремния в суммарном веществе осадков. При этом

$$Si_X = \alpha_X Si'_X, \quad (4.26)$$

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

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):

$$\alpha_L = Al_T / Al'_L. \quad (4.27)$$

Подставив выражение для α_L из (4.27) в исходное балансовое уравнение (4.25), получим:

$$Si_{HH} = Si_T - Al_T \left(\frac{Si'}{Al'} \right)_L - Si_B, \quad (4.28)$$

где $(Si'/Al')_L$ – отношение кремния к алюминию в литогенном материале (красных глинах). Считая, что содержание железа в кремнистом и карбонатном биогенном материале пренебрежимо мало, а вкладом гидрогенного железа можно пренебречь, запишем аналогичное выражение для расчета концентрации гидротермального железа в металлоносных осадках:

$$Fe_H = Fe_T - Al_T \left(\frac{Fe'}{Al'} \right)_L, \quad (4.29)$$

где Fe_T – общая концентрация железа в осадке, $(Fe'/Al')_L$ – отношение железа к алюминию в литогенном материале (красных глинах).

Используя уравнения (4.28) и (4.29), для металлоносных осадков юго-восточной части Тихого океана, хребта Хуан-де-Фука и Восточно-Тихоокеанского поднятия по данным [6, 29] были вычислены средние концентрации гидротермального железа и нелитогенного кремния, объединяющего гидrogenно-гидротермальную и биогенную составляющие ввиду отсутствия аналитических определений содержания биогенного кремнезема ($Si_{NL} = Si_{HH} + Si_B$). Как видно из табл. 4.4, 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 гидроксида железа (0.9–1.1) и данными о составе взвеси гидротермальных плюмов (0.4–0.8).

Таблица 4.4. Концентрации гидротермального железа, нелитогенного кремния и величины атомных отношений Si_{NL}/Fe_H в металлоносных осадках Тихого океана, рассчитанные по данным [6, 29]

Район	Концентрация, %								$\frac{Si_{NL}}{Fe_H}$
	Al		Fe			Si			
	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	0.70
ВТП, 9–14° с.ш.	4.8	8.4	12.8	5.1	9.9	16.8	27.8	0.9	0.18
То же, 10° ю.ш.	1.1	7.8	6.2	5.8	5.4	7.1	23.4	3.8	1.40
То же, 14° ю.ш.	0.3	7.8	12.8	5.8	12.6	4.4	23.4	3.5	0.56
То же, 20° ю.ш.	0.4	7.8	19.5	5.8	19.2	3.9	23.4	2.9	0.30
То же, 42° ю.ш.	1.1	7.8	17.0	5.8	16.2	4.1	23.4	0.8	0.10
Южная часть ВТП и депрессия Бауэр	3.3	7.8	16.9	5.8	14.4	11.8	23.4	1.9	0.26
Юго-восточная часть Тихого океана	4.4	7.8	16.9	5.8	13.6	16.2	23.4	3.0	0.44

Примечания. 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.

Наглядно проиллюстрировать зависимость между концентрациями кремния и железа в гидротермальной составляющей металлоносных осадков позволяют результаты натуральных наблюдений [7] в районе Восточно-Тихоокеанского поднятия, на основе которых были вычислены средние концентрации гидротермального железа и нелитогенного кремния для серии колонок донных осадков. На рис. 4.11 показано, что для

металлоносных осадков, расположенных в центральной части профиля через ВТП, характерно синхронное измерение концентраций гидротермального железа и нелитогенного кремния, тогда как в краевых частях профиля, находящихся за пределами области распространения металлоносных осадков, данная закономерность нарушается.

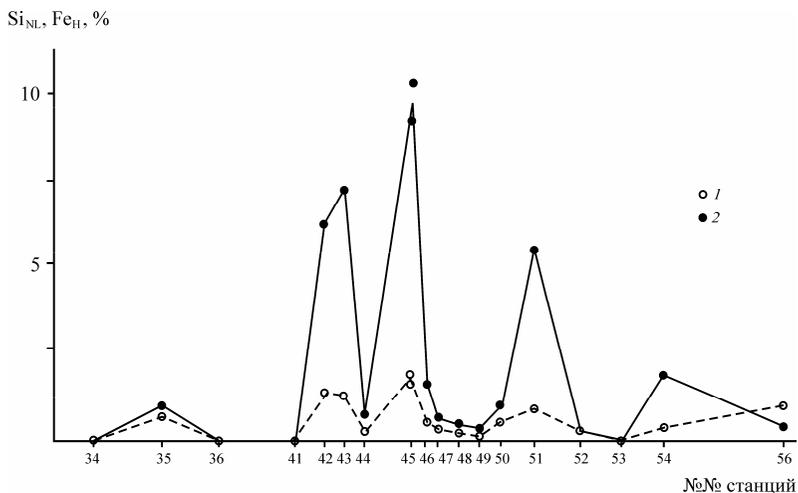


Рис. 4.11. Средние концентрации нелитогенного кремния (1) и гидротермального железа (2) в колонках донных осадков, отобранных по профилю через ВТП

Еще более отчетливо эта связь проявляется при анализе зависимости между концентрациями нелитогенного кремния и гидротермального железа для всех проб металлоносных осадков ВТП в отдельности (рис. 4.12), которая с коэффициентом корреляции $r = 0.937$ описывается уравнением

$$\text{Si}_{\text{NL}} = 0.13 + 0.16\text{Fe}_{\text{H}}, \quad (4.30)$$

где концентрации нелитогенного кремния и гидротермального железа выражены в весовых процентах.

Аналогичные связи концентраций в океанских осадках с проявлениями подводного вулканизма наблюдаются для фосфора и марганца (рис. 4.13, 4.14).

Таким образом, результаты экспериментов 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 абигенное накопление кремния, фосфора и марганца в результате соосаждения с гидроксидом железа.

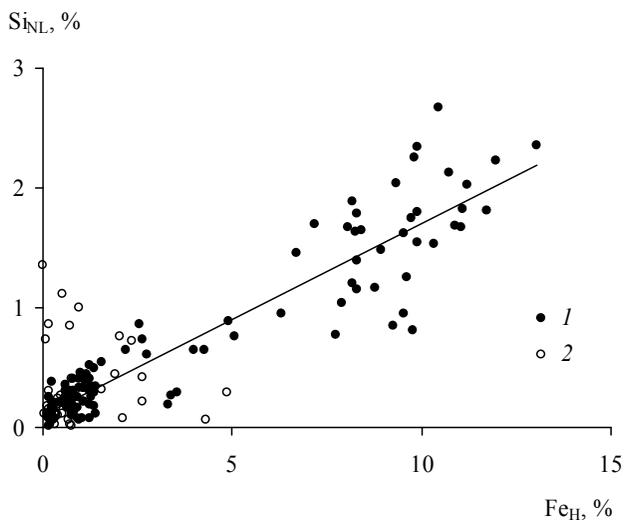


Рис. 4.12. Зависимость между концентрациями нелитогенного кремния и гидро-термального железа в пробах донных осадков, отобранных по профилю через ВТП

Здесь и на рис. 4.13 и 4.14: 1 – пробы, отобранные в районе распространения металлоносных осадков; 2 – пробы, отобранные вне района распространения металлоносных осадков

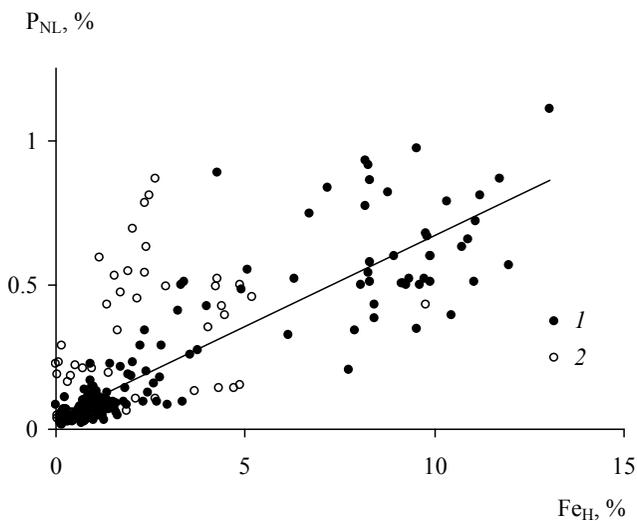


Рис. 4.13. Зависимость между концентрациями нелитогенного фосфора и гидро-термального железа в пробах донных осадков, отобранных по профилю через ВТП

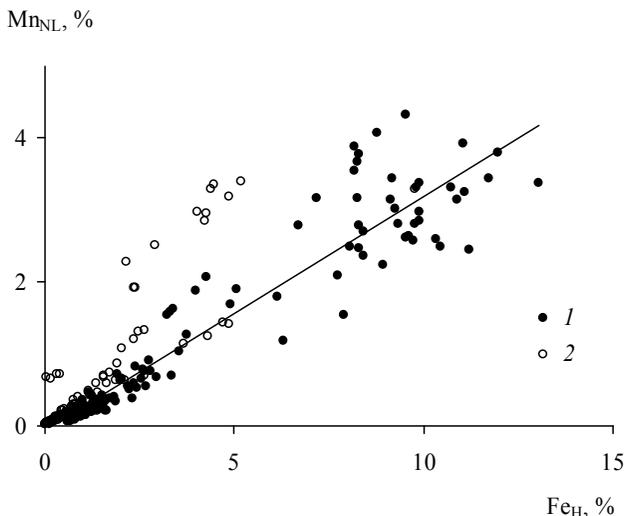


Рис. 4.14. Зависимость между концентрациями нелитогенного марганца и гидротермального железа в пробах донных осадков, отобранных по профилю через ВТП

4.3.4. Распределение брома между галитом и рапой в процессе галогенеза

Одним из первых исследований в области экспериментальной геохимии была опубликованная в 1849 г. работа Г.Узильо [53], в которой моделировалось осаждение солей при испарении морской воды. Экспериментальному изучению этой проблемы посвящены работы Я.Г. Вант-Гоффа, Н.С. Курнакова и их учеников. Многочисленные примеры экспериментального решения различных вопросов геохимии галогенеза приведены в монографии М.Г. Валяшко [2]. В данном разделе мы ограничимся изложением результатов экспериментов по моделированию процесса соосаждения бромидов с основным минералом соляных отложений – галитом.

М.Г. Валяшко и Т.В. Мандрыкина [3] провели эксперименты по изотермическому упариванию воды соляных озер морского генезиса, в которых бром определялся как в твердых фазах выделявшихся солей, так и в рапе, равновесной с этими фазами. Для разных минералов коэффициенты распределения брома существенно различались, однако для какого-либо одного минерала диапазон значений K_d был невелик, несмотря на сильные изменения состава рапы в процессе осолонения. Например, для галита коэффициент распределения брома плавно снижался

с 0.11 л/кг на стадии начала садки этого минерала до 0.08–0.07 л/кг на стадии осаждения минеральной ассоциации $\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (KCl) + $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (табл. 4.5). Отмеченный небольшой тренд K_d скорее всего связан с изменением коэффициентов активности бромидов в рапе в ходе трансформации ее химического состава. При сравнении значений K_d для областей осаждения определенных минеральных ассоциаций различия еще меньше. Поэтому в принципе, зная коэффициенты распределения химических элементов для различных минералов, можно восстановить состав вод солеродных бассейнов прошлого. Вместе с тем не следует забывать, что подобная процедура имеет ограничения, связанные с вторичными изменениями соляных отложений на стадиях диagenеза и особенно метаморфизма.

Таблица 4.5. Распределение брома между галитом и рапой на разных стадиях упаривания воды соляного озера морского генезиса при температуре 25°C [3]

Твердые фазы	Минерализация рапы, г/кг	Содержание брома		Коэффициент распределения K_d , л/кг
		галит, г/кг	рапа, г/л	
NaCl	274.9	0.068	0.622	0.109
	281.9	0.109	1.083	0.101
	286.3	0.148	1.427	0.104
	288.4	0.175	1.715	0.102
	296.4	0.195	1.970	0.099
	302.7	0.219	2.279	0.096
	312.3	0.231	2.517	0.092
	316.3	0.251	2.763	0.091
	317.9	0.250	2.748	0.091
	321.6	0.261	2.938	0.089
NaCl + + $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (KCl)	325.7	0.268	3.087	0.087
	337.4	0.326	3.892	0.084
	341.7	0.348	4.227	0.082
	345.6	0.368	4.419	0.083
NaCl + + $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (KCl) + + $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	345.4	0.366	4.532	0.081
	347.1	0.449	5.604	0.080
	353.8	0.490	6.266	0.078
	357.1	0.503	6.483	0.078
	365.3	0.521	6.966	0.075
	371.5	0.517	7.067	0.073

4.4. ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 4

1. *Алекин О.А., Моричева Н.П.* К вопросу о стабильности карбонатной системы в природных водах // Докл. АН СССР. 1957. Т. 117. № 6. С. 1030–1033.
2. *Валяшко М.Г.* Геохимические закономерности формирования месторождений калийных солей. М.: Изд-во МГУ, 1962. 397 с.
3. *Валяшко М.Г., Мандрыкина Т.В.* Бром в соляных отложениях как генетический и поисковой признак // Тр. ВНИИ галургии. 1952. Т. 23. С. 54–92.
4. *Гордеев В.В.* Речной сток в океан и черты его геохимии. М.: Наука, 1983. 160 с.
5. *Гричук Д.В.* Термодинамические модели субмаринных гидротермальных систем. М.: Научный мир, 2000. 304 с.
6. *Гурвич Е.Г.* Металлоносные осадки Мирового океана. М.: Научный мир, 1998. 340 с.
7. *Дубинин А.В., Волков И.И.* Геохимия донных осадков Восточно-Тихоокеанского поднятия. Общая характеристика металлоносности // Литология и полезные ископаемые. 1992. № 6. С. 3–24.
8. *Савенко А.В.* Соосаждение фосфора с гидроксидом железа, образующимся при смешении подводных гидротермальных растворов с морской водой (по экспериментальным данным) // Геохимия. 1995. № 9. С. 1383–1389.
9. *Савенко А.В.* Соосаждение урана с гидроокисью железа (III), образующейся в морской воде при окислении железа (II) // Геохимия. 1995. № 10. С. 1472–1479.
10. *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.
11. *Савенко А.В.* Оценка степени разбавления гидротермального гидроксида железа в подводных гидротермальных плюмах // Сб. тез. докл. XII Международн. школы морской геологии “Геология морей и океанов”. Т. II. М.: ГЕОС, 1997. С. 178–179.
12. *Савенко А.В.* Соосаждение фтора с гидроксидом железа в морской воде // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 1998. № 2. С. 70–71.
13. *Савенко А.В.* Экспериментальное моделирование соосаждения фосфора с карбонатом кальция при диагенезе морских осадков // Геохимия. 1998. № 7. С. 471–473.
14. *Савенко А.В.* Соосаждение фосфора, мышьяка и ванадия с гидроксидом железа в гидротермальных плюмах // Докл. Акад. наук. 1998. Т. 361. № 5. С. 679–681.

15. *Савенко А.В.* Экспериментальное моделирование соосаждения оксианионов (PO_4^{3-} , VO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-}) с гидроксидом железа в подводных гидротермальных плюмах // *Геохимия*. 1999. № 3. С. 281–288.
16. *Савенко А.В.* Роль гидротермальных оксигидроксидов железа в накоплении кобальта и никеля в металлоносных осадках океана (данные экспериментального моделирования) // *Литология и полезные ископаемые*. 1999. № 4. С. 432–438.
17. *Савенко А.В.* О механизме накопления ртути в металлоносных осадках океана // *Геохимия*. 1999. № 9. С. 1022–1024.
18. *Савенко А.В.* Экспериментальное изучение соосаждения фосфатов с карбонатом кальция // *Водные ресурсы*. 2000. Т. 27. № 1. С. 87–90.
19. *Савенко А.В.* О механизме накопления бора в металлоносных осадках океана // *Океанология*. 2000. Т. 40. № 2. С. 217–220.
20. *Савенко А.В.* Соосаждение марганца, меди, цинка, свинца и кадмия с гидроксидом железа в гидротермальных плюмах (по данным лабораторного моделирования) // *Океанология*. 2001. Т. 41. № 4. С. 527–532.
21. *Савенко А.В.* Эпитермальный геохимический барьер подводных гидротерм // *Геохимические барьеры в зоне гипергенеза*. М.: Изд-во МГУ, 2002. С. 175–184.
22. *Савенко А.В.* Экспериментальное моделирование процесса соосаждения стронция с карбонатом кальция в устьевых областях рек // *Геохимия*. 2004. № 1. С. 94–103.
23. *Савенко А.В., Волков И.И.* Абиогенное осаждение кремнезема в современном океане // *Геохимия*. 2003. № 6. С. 676–680.
24. *Савенко В.С.* Поверхностное натяжение и избыточная свободная энергия тонкодисперсных минералов // *Геохимия*. 1987. № 11. С. 1628–1636.
25. *Тамбиев С.Б., Демина Л.Л., Богданова О.Ю.* Биогеохимические циклы марганца и других металлов в гидротермальной зоне бассейна Гуймас (Калифорнийский залив) // *Геохимия*. 1992. № 2. С. 201–213.
26. *Хрусталеv Ю.П.* Особенности седиментогенеза в области влияния речного стока // *Лавинная седиментация в океане*. Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1982. С. 59–71.
27. *Хрусталеv Ю.П.* Закономерности осадконакопления во внутриконтинентальных морях аридной зоны. Л.: Наука, 1989. 261 с.
28. *Хрусталеv Ю.П., Клунникова Л.З., Мирзоян И.Я.* Количественное распределение и основные типы взвеси Азовского моря // *Лавинная седиментация в океане*. Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1982. С. 95–118.
29. *Черкашев Г.А.* Геохимия металлоносных осадков рудных районов океана // *Гидротермальные сульфидные руды и металлоносные осадки океана*. СПб.: Недра, 1992. С. 138–152.

30. *Cidu R., Fanfani L., Zuddas P., Zuddas P.P.* Travertines: Distribution coefficients of divalent cations between calcites and depositing waters // *Water–Rock Interaction*. Rotterdam: Balkena, 1989. P. 163–166.
31. *Doerner H.A., Hoskins W.M.* Co-precipitation of radium and barium sulfates // *J. Amer. Chem. Soc.* 1925. V. 47. № 3. P. 662–675.
32. *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.
33. *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.
34. *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.
35. *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.
36. *Hartley G., Mucci A.* The influence of P_{CO_2} on the partitioning of magnesium in calcite overgrowths precipitated from artificial seawater at 25°C and 1 atm total pressure // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1996. V. 60. № 2. P. 315–324.
37. *Holland H.D., Kirsipu T.V., Huebner J.S., Oxburgh U.M.* On some aspects of the chemical evolution of cave waters // *J. Geol.* 1964. V. 72. № 1. P. 36–67.
38. *Katz A.* The interaction of magnesium with calcite during crystal growth at 25–90°C and one atmosphere // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1973. V. 37. № 6. P. 1563–1586.
39. *Katz A., Sass E., Starinsky A., Holland H.D.* Strontium behavior in the aragonite–calcite transformation: An experimental study at 40–98°C // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1972. V. 36. № 4. P. 481–496.
40. *Kinsman D.J.J., Holland H.D.* The co-precipitation of cations with $CaCO_3$ – IV. The co-precipitation of Sr^{2+} with aragonite between 16 and 96°C // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1969. V. 33. № 1. P. 1–17.
41. *Kitano Y., Kanamori N., Oomori T.* Measurements of distribution coefficients of strontium and barium between carbonate precipitate and solution—abnormally high values of distribution coefficients measured at early stages of carbonate formation // *Geochem. J.* 1971. V. 4. P. 183–206.
42. *Kleiner J.* Coprecipitation of phosphate with calcite in lake water: A laboratory experiment modeling phosphorus removal with calcite in lake Constance // *Water Res.* 1988. V. 22. № 10. P. 1259–1265.

43. *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.
44. *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.
45. *Mucci A.* Manganese uptake during calcite precipitation from seawater: Conditions leading to the formation of a pseudokutnahorite // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1988. V. 52. № 7. P. 1859–1868.
46. *Mucci A., Morse J.W.* The incorporation of Mg^{2+} and Sr^{2+} into calcite overgrowth: Influences of growth rate and solution composition // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1983. V. 47. № 2. P. 217–233.
47. *Murphy T.P., Hall K.J., Yesaki I.* Coprecipitation of phosphate with calcite in naturally eutrophic lake // *Limnol. and Oceanogr.* 1983. V. 28. № 1. P. 58–69.
48. *Otsuki A., Westzel R.G.* Coprecipitation of phosphate with carbonates in marl lake // *Limnol. and Oceanogr.* 1972. V. 17. № 5. P. 763–766.
49. *Pingitore N.E., Eastman M.P.* The coprecipitation of Sr^{2+} with calcite at 25°C and 1 atm // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1986. V. 50. № 10. P. 2195–2203.
50. *Stabel H.H.* Coupling of strontium cycles in lake Constance // *Hydrobiologia.* 1989. V. 176/177. P. 323–329.
51. *Tesoriero A.J., Pankow J.F.* Solid solution partitioning of Sr^{2+} , Ba^{2+} , and Cd^{2+} to calcite // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1996. V. 60. № 6. P. 1053–1063.
52. *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.
53. *Usiglio J.* L'Analyse de l'eau de la Mediteranee sur les cotes de France. Etutes sur la composition de l'eau de la Mediteranee et sur l'exploitation des sels quelle contient // *Ann. de Chim. et de Phys.* 1849. V. 27. № 3. P. 172.
54. *Winland H.D.* Stability of calcium carbonate polymorphs in warm, shallow seawater // *J. Sediment. Petrol.* 1969. V. 39. № 4. P. 1579–1587.
55. *Xia J., Engstrom D.R., Ito E.* Geochemistry of ostracode calcite: Part 2. The effects of water chemistry and seasonal temperature variation on *Candona rawsoni* // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1997. V. 61. № 2. P. 383–391.
56. *Zhong S., Mucci A.* Calcite and aragonite precipitation from seawater solutions of various salinities: Precipitation rates and overgrowth compositions // *Chem. Geol.* 1989. V. 78. № 3–4. P. 283–299.

Глава 5

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Фотохимическими называются химические реакции, вызываемые прямым или косвенным воздействием света. Значительная часть биосферы (вся атмосфера, верхние слои гидросферы и поверхность суши) находится под воздействием солнечного излучения, которое является одним из главных факторов, определяющих ее состояние. С геохимической точки зрения лучше всего изучены процессы наземного и водного фотосинтеза, для которых установлены фундаментальные закономерности протекания в различных эколого-климатических условиях. Другие природные фотохимические процессы, исключая фотохимические реакции в атмосфере, изучены слабо и только в последние годы им стало уделяться больше внимания.

5.1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Для начала той или иной химической реакции необходимо, чтобы взаимодействующими атомами (молекулами, ионами) была приобретена энергия, достаточная для преодоления энергии активации. В обычных химических реакциях, называемых тепловыми, преодоление энергии активации осуществляется за счет перераспределения кинетической энергии при столкновениях. В фотохимических реакциях активация атомов (молекул, ионов) происходит в результате поглощения фотонов (квантов света), энергия (E) которых пропорциональна частоте (ν) электромагнитных волн:

$$E = h\nu, \quad (5.1)$$

где h – постоянная Планка. Фотохимические реакции обладают большей избирательностью, поскольку, с одной стороны, энергия фотонов должна быть достаточной для возбуждения атомов (молекул, ионов) до необходимой энергии активации, а, с другой стороны, поглощать кванты света могут только вполне определенные участвующие в реакции компоненты.

Химическую активность в фотохимических реакциях проявляют лишь те фотоны, которые поглощаются хотя бы одним из реагирующих компонентов (закон Грейгуса–Драйпера). Обратное утверждение не эквивалентно данной формулировке, поскольку поглощенные теми или иными компонентами фотоны не всегда являются химически активными.

Согласно другому основному закону фотохимии – закону Ламберта–Бера, при прохождении светового потока через вещество относительное снижение его интенсивности (I) пропорционально концентрации ($[i]$) компонентов i , поглощающих фотоны, и толщине (l) слоя, через который проходит свет:

$$-\frac{dI}{I} = k[i]l, \quad (5.2)$$

где k – коэффициент пропорциональности, или в интегральном виде

$$I = I_0 e^{-k[i]l}, \quad (5.3)$$

где I_0 и I – интенсивность потока фотонов через единицу площади в единицу времени на поверхности рассматриваемой системы и на глубине l . Поток I можно рассматривать как количество фотонов в единице объема (концентрацию) и как плотность световой энергии.

Третий закон фотохимии – закон Бунзена–Роско–Вант-Гоффа – констатирует наличие прямой пропорциональности между количеством прореагировавшего вещества (n_i) за время t и количеством поглощенной за это же время световой энергии:

$$n_i = k(I_0 - I)t, \quad (5.4)$$

или

$$-dn_i = k(I_0 - I)dt. \quad (5.5)$$

Наконец, закон Штарка–Эйнштейна устанавливает эквивалентность изменений состояния вещества и поглощенной световой энергии для первичных процессов, непосредственно связанных с актом взаимодействия вещества с излучением: каждому поглощенному фотону (кванту излучения) соответствует один активированный атом (молекула, ион), вступивший в химическую реакцию или изменивший первоначальное энергетическое состояние. Вторичные, или “темновые”, процессы взаимодействия активированных атомов (молекул, ионов) с другими компонентами, идущие без участия внешнего излучения, усложняют течение реакции, в результате чего число прореагировавших компонентов (n_m) может быть как больше, так и меньше числа поглощенных квантов света (n_{ph}):

$$\gamma = \frac{n_m}{n_{ph}}, \quad (5.6)$$

где γ – квантовый выход, величина которого для разных фотохимических реакций находится в широком диапазоне значений (от 10^{-3} до 10^6 [1]).

В некоторых случаях фотоактивированные атомы (молекулы, ионы) одного вида, не вступая в химическое взаимодействие, передают избы-

точную энергию компонентам другого вида, которые участвуют в химической реакции, но индифферентны к излучению данной частоты. Такие реакции очень схожи с первичными фотохимическими реакциями и называются сенсibiliзироваHHыми.

Для геохимии биосферы исключительное значение имеет то обстоятельство, что благодаря поглощению световой энергии происходит смещение равновесий в результате изменения скоростей прямых и обратных реакций. Следствием этого является широкое распространение в зоне гипергенеза неравновесных состояний, теоретическое моделирование которых в настоящее время встречается с огромными трудностями, поскольку связано с необходимостью знания кинетических характеристик многих сопряженных между собой процессов.

5.2. МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Общий принцип, используемый во всех экспериментах по изучению фотохимических процессов, заключается в проведении параллельных опытов, один из которых находится под воздействием световой радиации, а другой (контрольный) экранирован от нее при одинаковых значениях всех остальных параметров. Различия в состояниях испытуемой и контрольной систем относятся к действию светового излучения.

Источниками света могут быть как различные осветительные приборы (рис. 5.1), так и естественное освещение. При использовании осветительных приборов необходимо знать их мощность и иметь данные о спектре излучения. Для опытов при естественном освещении подобные сведения также желательны, однако во многих случаях для выводов качественного или даже полуколичественного характера достаточно указаний на погодные условия, дату и время суток, когда проводился эксперимент.

Если при изучении природных объектов, таких как, например, образцы воды, взятые из естественного водоема, не приняты специальные меры по подавлению биологических процессов, различия испытуемой и контрольной систем могут быть не только связаны с фотохимическими процессами, но и в той или иной степени определяться различиями в функционировании биотических компонентов в разных условиях. Элиминирование биологических процессов посредством введения антисептиков или применения других приемов, приводящих к гибели организмов, не позволяет корректно решить данную проблему, поскольку создает предпосылки для протекания фотохимических процессов с участием веществ, отсутствующих в исходном природном объекте. Лучшим

способом подготовки водных проб, по-видимому, является их фильтрация через мембранные фильтры с диаметром пор 0.1–0.2 мкм и меньше, что обеспечивает отделение частиц взвеси, на которых находится основная масса микроорганизмов.

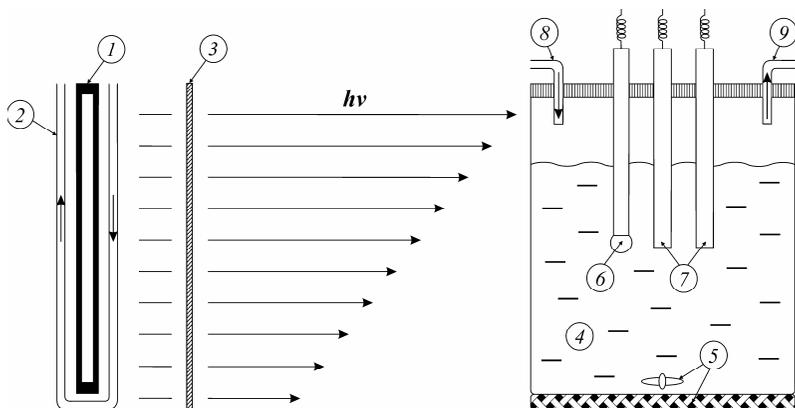


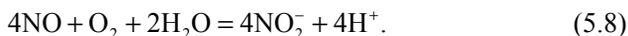
Рис. 5.1. Схема установки для экспериментального изучения фотохимических процессов

1 – источник света, 2 – охлаждающий проточный контур, 3 – светофильтр, 4 – изучаемый раствор в реакционном сосуде, 5 – магнитная мешалка, 6 – pH-электрод, 7 – измерительные датчики (кислородный электрод, датчик электропроводности и т.д.), 8 – входное отверстие для подачи газа, 9 – выходное отверстие для газа

5.3. ПРИМЕРЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

5.3.1. Фотохимическая фиксация растворенного в воде атмосферного азота

В условиях земной поверхности молекулярный азот является весьма устойчивым химическим соединением, окисление которого происходит в основном биологическим путем. Считается, что абиогенное окисление молекулярного азота также возможно, но требует для своего осуществления высокоэнергетических воздействий, таких как электрические разряды молний во время гроз. Недавно было обнаружено [4], что в воде под действием солнечного света молекулярный кислород и азот образуют окись азота с ее последующим быстрым окислением до нитритов:



Образцы бидистиллированной воды объемом 3 мл помещались в кварцевые пробирки с притертой пробкой и экспонировались при естественном солнечном освещении и ясном небе с 10 до 13 часов по местному астрономическому времени. В контрольных опытах пробирки предварительно заворачивались в алюминиевую фольгу.

С течением времени экспозиции наблюдался рост концентрации нитритов, которая изменялась с 0 до ~3 нМ через 3 часа (рис. 5.2). Константа скорости реакции фотохимической генерации нитритов, по данным экспериментов, составила 1.7 мкМ/с. Увеличение pH до 8.5 и 11.0, а также использование воды, обогащенной дейтерием (50 и 75% D₂O), не влияло на скорость образования нитритов.

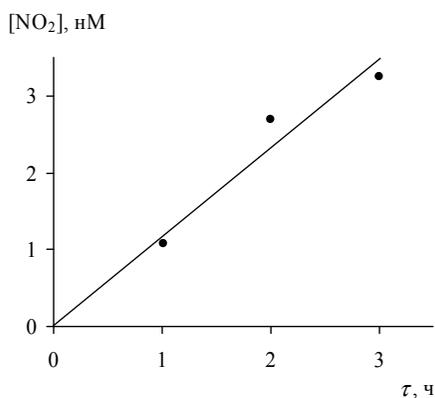


Рис. 5.2. Кинетика образования NO_2^- в бидистиллированной воде под действием естественного солнечного света [4]

Результаты экспериментов [4] представляют большой интерес для выяснения механизмов трансформации различных форм азота в поверхностных водах. Однако их непосредственное использование ограничено отсутствием данных о влиянии на изучавшийся фотохимический процесс компонентов основного солевого состава, растворенного органического вещества, микроэлементов и других примесей, отличающих природную воду от химически чистой воды.

5.3.2. Фотохимическая деструкция растворенного органического вещества

В поверхностных водах растворенное органическое вещество неустойчиво и окисляется под влиянием различных биотических и абиотических факторов, в том числе в результате фотохимических процессов.

Как отмечалось выше, микробиологические процессы являются основной причиной, препятствующей изучению фотохимического окисления органического вещества в чистом виде, что приводит к необходимости использования либо разностных схем расчета по данным световых и темновых экспериментов, либо проб воды, предварительно отфильтрованных через тонкие мембранные фильтры. Примером подобных исследований может служить работа [5] по изучению фотохимического окисления растворенного органического вещества в речных водах из бассейна Амазонки.

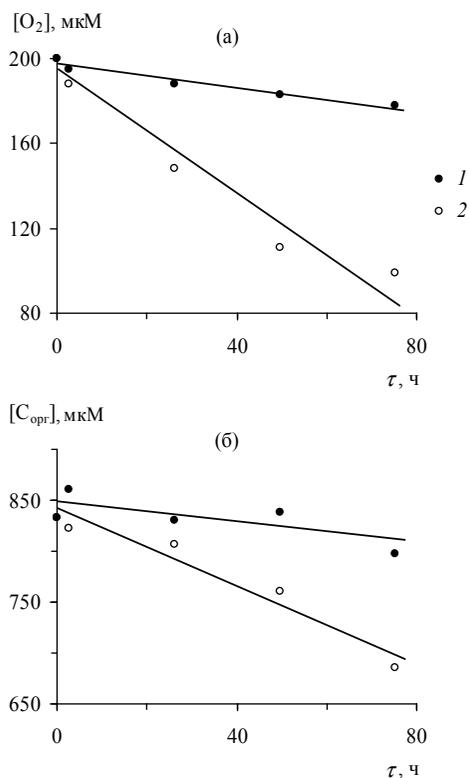


Рис. 5.3. Зависимость концентраций растворенного кислорода (а) и растворенного органического углерода (б) в водах р. Рио-Негро бассейна Амазонки от времени экспозиции при солнечном освещении [5]

1 – в темноте, 2 – на свету

Эксперименты проводились с пробами воды из рек Рио-Негро (не-фильтрованные пробы) и Рио-Солимос (пробы, отфильтрованные через мембранный фильтр 0.2 мкм), которые разное время находились при ес-

тественном освещении. Контрольные опыты были изолированы от света алюминиевой фольгой. Вклад фотохимических процессов в изменение концентраций растворенного кислорода и растворенного органического вещества ($C_{\text{орг}}$) в пробах воды из р. Рио-Негро находился по разности соответствующих величин в темновом и световом опытах. В отфильтрованных пробах воды из р. Рио-Солимос изменение концентраций изучаемых компонентов относилось только на счет фотохимических процессов.

Как в опытах с освещением, так и в темновых экспериментах наблюдалось снижение концентраций растворенного кислорода и растворенного органического вещества, причем действие солнечного света существенно ускоряло течение этих процессов (рис. 5.3). Измеренные абсолютные скорости фотохимического потребления кислорода и растворенного органического углерода находились в диапазоне 1.0–3.9 мкМ O_2 /ч и 1.1–4.4 мкМ $C_{\text{орг}}$ /ч при величине мольного отношения $d[C_{\text{орг}}]/d[O_2] = 1.125 \pm 0.015$ (табл. 5.1). Столь высокие скорости фотохимических деструкционных процессов, в несколько раз превышающие скорость микробиологического окисления, способны обеспечить полную деструкцию всего растворенного органического вещества примерно за 20 суток.

Таблица 5.1. Фотохимическая и микробиологическая деструкция растворенного органического вещества в водах речной системы Амазонки [5]

Опыт	Время экспозиции при солнечном освещении, ч	Скорость фотохимического процесса, мкМ/ч		$\frac{d[C_{\text{орг}}]}{d[O_2]}$	Скорость микробиологических процессов*	
		O_2	$C_{\text{орг}}$		дыхание	продукция
Рио-Негро I	4	3.91	4.42	1.13	–	0.16
Рио-Негро II	10	3.61	4.10	1.14	0.50	0.18
Рио-Негро III	27	3.27	3.62	1.11	0.30	–
Рио-Солимос	6	0.98	1.10	1.12	1.40	0.18

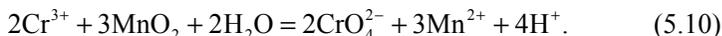
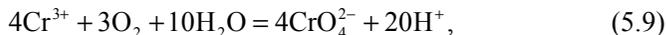
Примечание: * опыты по определению скорости микробиологических процессов в воде р. Рио-Солимос проводились в нефилтрованных образцах.

5.3.3. Фотохимические редокс-процессы в системе хром (III) – хром (VI) в водной среде

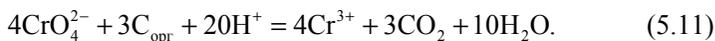
Хром является биологически активным элементом, обладающим в шестивалентном состоянии сильными токсическими свойствами. Слабо-

токсичный трехвалентный хром образует труднорастворимые оксигидроксида, а его растворенные формы хорошо сорбируются различными породообразующими минералами, однако в окислительной обстановке земной поверхности более устойчивы соединения шестивалентного хрома, которые довольно редко образуют труднорастворимые минералы, например крокоит PbCrO_4 , встречающийся в зонах окисления сульфидных месторождений.

Окисление хрома (III) может осуществляться при участии молекулярного кислорода или (и) диоксида марганца:



В свою очередь, хром (VI) легко восстанавливается органическим веществом природных вод и почв:



В результате в природных водах в соизмеримых количествах присутствуют растворенные формы как трех-, так и шестивалентного хрома.

Помимо так называемых “термических” реакций (5.9)–(5.11), окисление–восстановление хрома в природных водах происходит в результате фотохимических реакций, в которых участвуют различные катализаторы. Эти реакции изучены недостаточно, но и уже установленные факты свидетельствуют об их важной роли в формировании экологотоксикологического состояния водных объектов. Ниже приведены два примера экспериментального изучения фотохимических окислительно–восстановительных реакций с участием растворенных форм хрома.

5.3.3.1. Катализируемое железом (III) фотохимическое восстановление растворенного хрома (VI) оксалатом

Влияние света на восстановление растворенного хрома (VI) оксалатом в присутствии трехвалентного железа изучалось в работе [8]. Опыты проводились в лабораторных условиях при 25°C с использованием Хе-лампы, создававшей освещенность 420 Вт/м² ($\lambda = 300\text{--}800$ нм). Исходные концентрации реагирующих веществ составляли: Cr(VI) – 5–200 мкМ, оксалат $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ – 25–1300 мкМ, Fe(III) – 0.13–6.7 мкМ, KCl – 10 мМ, pH = 3–7.

В ходе фотохимической реакции концентрация оксалатного комплекса железа (III) оставалась почти неизменной на фоне увеличения pH раствора и снижения концентрации хрома (VI), которая с течением времени достигала постоянного значения (рис. 5.4). При этом с ростом величины pH скорость восстановления хрома (VI) уменьшалась (рис. 5.5).

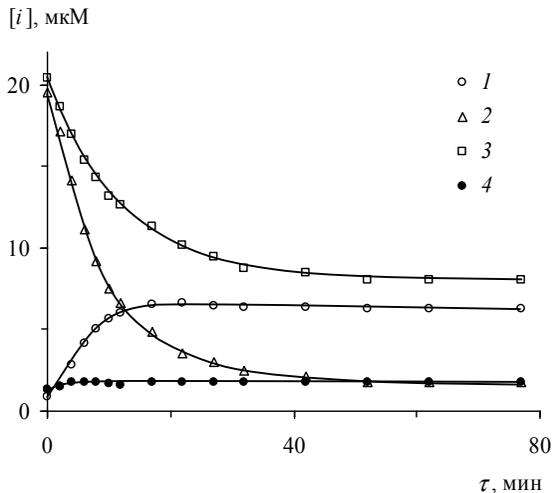


Рис. 5.4. Зависимость концентраций CrO_4^{2-} (1), HCrO_4^- (2), общего растворенного хрома (VI) (3) и оксалатного комплекса железа (III) (4) от продолжительности облучения [8]

Исходные концентрации: 20 мкМ Cr(VI), 100 мкМ $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, 0,67 мкМ Fe(III). В ходе эксперимента происходило подщелачивание раствора с pH = 5,2 до pH = 7,0

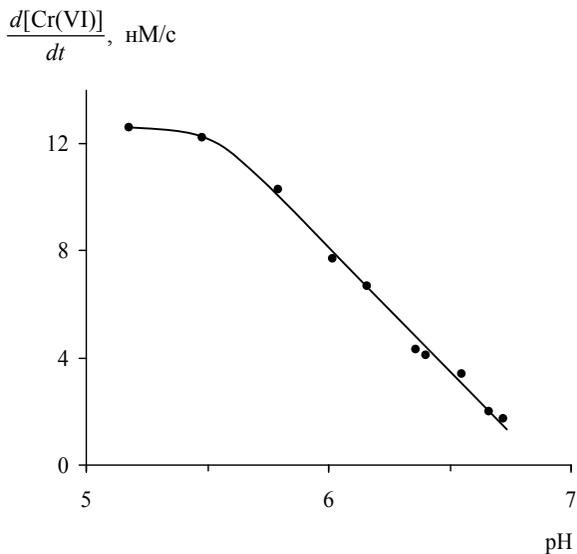
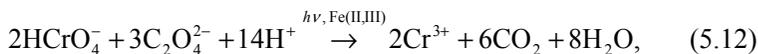


Рис. 5.5. Зависимость скорости фотохимического восстановления растворенного хрома (VI) от величины pH [8]

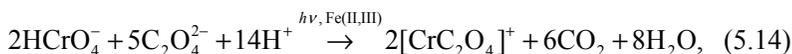
Исходя из общего уравнения реакции фотохимического восстановления хрома (VI) до хрома (III) оксалатом



отношение изменений концентраций Cr(VI) и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ должно быть равным 0.66, однако экспериментальные данные показывают существенно меньшее значение этого отношения: 0.35 ± 0.05 . В присутствии молекулярного кислорода происходит фотохимическое окисление оксалата с образованием перекиси водорода



которая в присутствии железа (II,III) диспропорционирует на H_2O и O_2 . Параллельное фотохимическое окисление оксалата может приводить к снижению наблюдаемых значений отношения $\Delta[\text{Cr(VI)}]/\Delta[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ по сравнению с теоретической величиной, следующей из (5.12). Пониженному отношению $\Delta[\text{Cr(VI)}]/\Delta[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ есть и другое объяснение, связанное, согласно [8], с образованием в качестве продукта реакции оксалатного комплекса хрома (III):



существование которого подтверждено данными по спектрофотометрии растворов. Стехиометрия реакции (5.14) соответствует экспериментально найденной величине отношения $\Delta[\text{Cr(VI)}]/\Delta[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0.4$.

5.3.3.2. Фотохимическое окисление растворенного хрома (III) в присутствии железа (III)

В экспериментах [10] наблюдалось быстрое фотохимическое окисление растворенного хрома (III) в водной среде с $\text{pH} = 3.2\text{--}4.4$, содержащей трехвалентное железо. Опыты проводились как при дневном свете (44.30°C.ш. , октябрь, ясное небо, 374 Вт/м^2 , $\lambda = 300\text{--}500 \text{ нм}$, $20\text{--}22^\circ\text{C}$), так и при искусственном освещении (21.3 Вт/м^2 , $\lambda_{\text{max}} = 356 \pm 10 \text{ нм}$). Контрольные опыты выполнялись при полном затемнении.

Было показано, что облучение растворов, содержащих трехвалентные формы хрома и железа, приводит к образованию хрома (VI) и железа (II), концентрации которых в течение первых 4 минут после начала реакции находятся между собой в линейной зависимости с коэффициентом корреляции $r^2 > 0.99$ (рис. 5.6). С ростом исходного содержания хрома (III) скорость образования хрома (VI) увеличивалась, при этом с течением времени его концентрация возрастала нелинейно, приближаясь к постоянному значению (рис. 5.7).

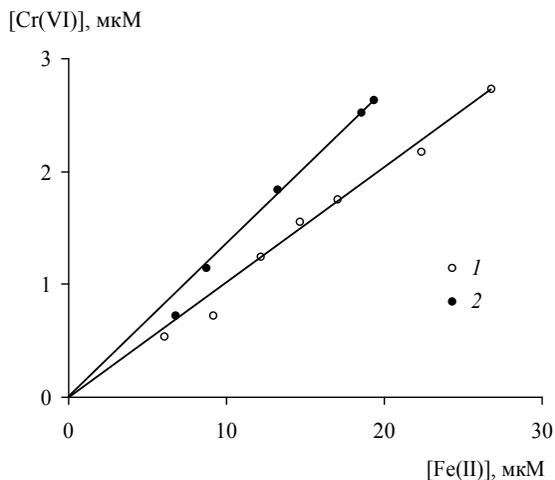


Рис. 5.6. Зависимость между концентрациями хрома (VI) и железа (II) в течение первых 4 минут после начала облучения раствора, содержащего трехвалентные формы хрома и железа (21.3 Вт/м^2 , $\lambda = 356 \pm 10 \text{ нм}$) [10]

Исходные концентрации: 1 – 50 мкМ Cr(III) и 100 мкМ Fe(III), 2 – 200 мкМ Cr(III) и 100 мкМ Fe(III)

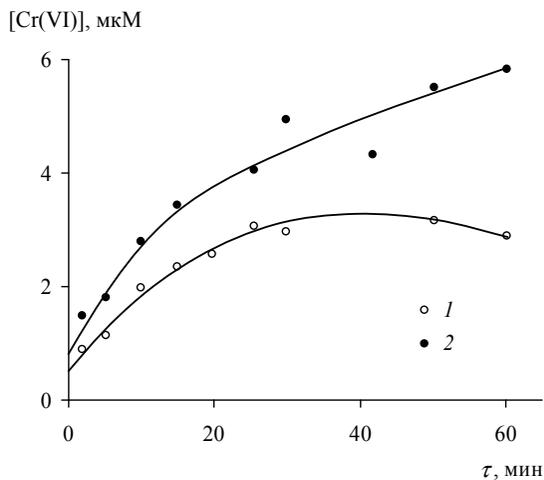


Рис. 5.7. Изменение концентрации хрома (VI) в результате фотохимического окисления растворенного хрома (III) в присутствии трехвалентного железа при солнечном освещении в полуденное время в конце октября (44.30°с.ш. , 374 Вт/м^2 , $\lambda = 300\text{--}500 \text{ нм}$, $20\text{--}22^\circ\text{C}$) [10]

Исходные концентрации: 1 – 50 мкМ Cr(III) и 200 мкМ Fe(III), 2 – 200 мкМ Cr(III) и 200 мкМ Fe(III)

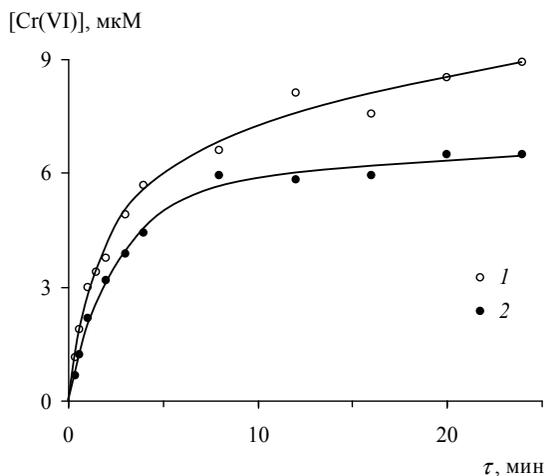


Рис. 5.8. Влияние кислорода на фотохимическое окисление растворенного хрома (III) в присутствии трехвалентного железа (21.3 Вт/м^2 , $\lambda = 356 \pm 10 \text{ нм}$) [10]

1 – при насыщении атмосферным O_2 , 2 – в отсутствие O_2 . Исходные концентрации Cr(III) и Fe(III) – 200 мкМ

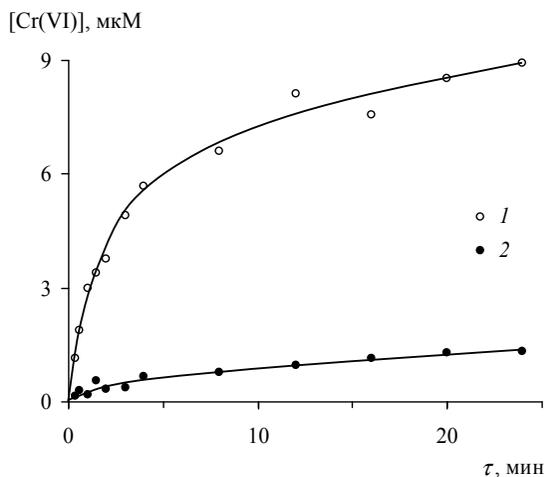


Рис. 5.9. Влияние нитритов на фотохимическое окисление растворенного хрома (III) в присутствии трехвалентного железа (21.3 Вт/м^2 , $\lambda = 356 \pm 10 \text{ нм}$) [10]

1 – в отсутствие нитритов, 2 – $[\text{NO}_2^-] = 80 \text{ мкМ}$. Исходные концентрации Cr(III) и Fe(III) – 200 мкМ

Также было установлено, что удаление из раствора кислорода вызывает замедление образования хрома (VI) (рис. 5.8). Сильное влияние

в том же направлении оказывают нитриты (рис. 5.9). Наибольшая скорость фотохимического окисления растворенного хрома (III) наблюдалась при pH = 3.4, тогда как в более кислой и более щелочной среде скорость реакции существенно снижалась (табл. 5.2).

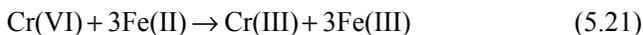
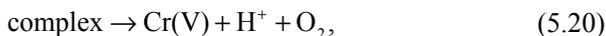
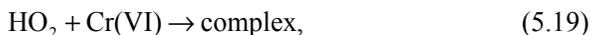
Таблица 5.2. Влияние pH на фотохимическое окисление растворенного хрома (III) в присутствии трехвалентного железа в течение первых 180 с после начала реакции (21.3 Вт/м², λ = 356±10 нм; исходные концентрации Cr(III) и Fe(III) – 100 и 250 мкМ) [10]

pH	Концентрация хрома (VI), мкМ				
	15 с	30 с	60 с	120 с	180 с
2.6	0.2	1.0	0.5	0.8	0.8
3.4	2.4	3.7	5.3	6.6	7.2
5.0	0.2	0.3	0.6	1.1	1.3

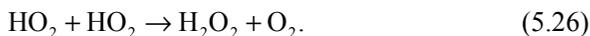
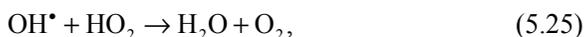
Результаты экспериментов [10] свидетельствуют о сложном и многофакторном характере процесса фотохимического окисления трехвалентного хрома. Вероятно, этот процесс объединяет комплекс реакций: собственно реакции окисления хрома (III)



последующее восстановление хрома (VI) при его взаимодействии с железом (II) и HO₂



и реакции с участием свободных радикалов



Значительная интенсификация окисления хрома (III) в относительно узком диапазоне кислотности может быть связана со специфической ка-

талитической активностью гидроксокомплекса FeOH^{2+} , который является преобладающей формой нахождения растворенного трехвалентного железа при $\text{pH} = 2.5\text{--}4.5$.

5.3.4. Фотохимическое восстановление марганца (IV) в водной среде

В окислительной обстановке, в равновесии с кислородом атмосферы термодинамически устойчивым является четырехвалентный марганец, образующий труднорастворимый диоксид MnO_2 [3]. Вместе с тем в морской воде значительная часть марганца присутствует в двухвалентном состоянии, что обычно связывается с восстановлением марганца (IV) в ходе биохимических процессов и в результате взаимодействия с восстановленными органическими продуктами метаболизма в водной среде [2]. Значительно меньше известно об абиогенном восстановлении четырехвалентного марганца, которое с теоретической точки зрения может происходить, например, под действием света за счет накопления избыточной свободной энергии и удаления водной системы от состояния термодинамического равновесия.

Экспериментальные доказательства фотохимического восстановления диоксида марганца под действием солнечного света были получены в работе [9]. Опыты проводились с водой из эстуария р. Ньюпорт (Северная Каролина), прибрежной морской водой, отобранной на расстоянии 3 и 15 миль от берега, и водой течения Гольфстрим в 30 милях от берега. Использовались оксиды четырехвалентного марганца, меченные ^{54}Mn , которые были получены в результате микробиологического окисления марганца (II) и синтезированы в лаборатории путем окисления марганца (II) перманганатом. Восстановительное фотохимическое растворение оксидов марганца (IV) определялось по разности количества ^{54}Mn , перешедшего в раствор при освещении и без него. Изучалось также влияние H_2O_2 и O_2^- , которые образуются под действием света на растворенное органическое вещество.

Проведенные исследования показали, что скорость восстановления оксидов марганца (IV) пропорциональна продолжительности и интенсивности освещения (рис. 5.10). Перекись водорода ускоряет растворение, о чем свидетельствуют как данные прямых экспериментов с разной концентрацией H_2O_2 (рис. 5.11), так и замедление растворения при добавлении каталазы, разрушающей перекись (рис. 5.12).

Существование максимума концентраций растворенного марганца в поверхностных водах Мирового океана многие авторы связывают с его десорбцией с терригенных аэрозолей, поступающих в морскую воду из атмосферы [2]. Результаты экспериментов [9] указывают на возмож-

ность иного механизма: генерации растворенных форм марганца (II) в поверхностных водах за счет фотохимического восстановления твердых фаз оксигидроксидов марганца (IV), входящих в состав аэрозолей.

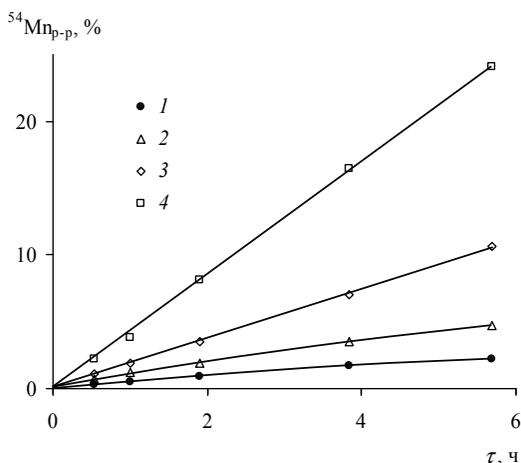


Рис. 5.10. Влияние продолжительности и интенсивности солнечного освещения на растворение образовавшегося в морской воде $^{54}\text{MnO}_2$ (в % относительно исходного содержания ^{54}Mn) [9]

Относительная интенсивность освещения: 1 – 0%, 2 – 11%, 3 – 36%, 4 – 100%

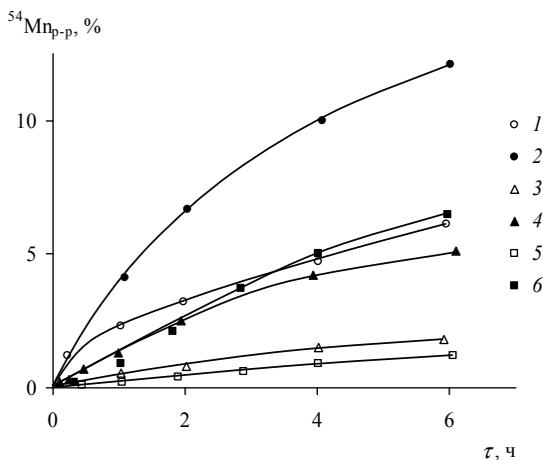


Рис. 5.11. Влияние перекиси водорода на растворение образовавшегося в морской воде $^{54}\text{MnO}_2$ под действием солнечного освещения [9]

1 – 1 сут после осаждения, без H_2O_2 ; 2 – то же, 0.4 мкМ H_2O_2 ; 3 – 7 сут после осаждения, без H_2O_2 ; 4 – то же, 0.4 мкМ H_2O_2 ; 5 – 22 сут после осаждения, без H_2O_2 ; 6 – то же, 0.4 мкМ H_2O_2

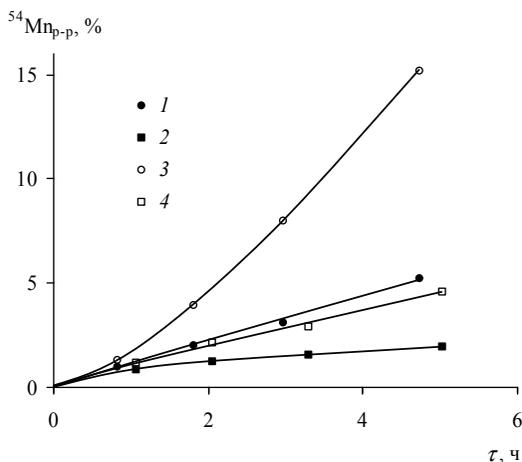


Рис. 5.12. Влияние освещения и каталазы на растворение $^{54}\text{MnO}_2$ в морской воде течения Гольфстрим с добавкой 10% воды р. Ньюпорт ($\text{pH} = 8.0$, освещенность $500 \text{ мкмоль/м}^2 \cdot \text{с}$, $\lambda = 400\text{--}700 \text{ нм}$, 20°C) [9]

1 – в темноте, без каталазы; 2 – то же, с каталазой; 3 – на свету, без каталазы; 4 – то же, с каталазой

5.3.5. Фотохимическое окисление марганца (II) в присутствии железа (II) в водной среде

Формирование докембрийских железорудных формаций (железистых кварцитов) в геологической литературе обычно связывают с появлением в атмосфере свободного молекулярного кислорода, которое повлекло за собой окисление растворенного в водах океана двухвалентного железа и осаждение труднорастворимых оксигидроксидов железа (III). Несмотря на популярность этой гипотезы, при объяснении ряда фактов в ней возникают некоторые противоречия, в связи с чем представляет большой интерес обоснование альтернативного механизма докембрийского железнакопления, предполагающего фотохимическое окисление железа (II) в отсутствие кислорода в атмосфере Земли [7]. Поскольку растворенный двухвалентный марганец фотохимически окисляется до труднорастворимого марганца (IV), а железистые кварциты бедны марганцем, необходимо найти причину, по которой происходило разделение марганца и железа.

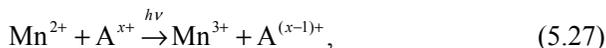
Частично ответ на поставленный вопрос дают эксперименты [6], в которых изучалось фотохимическое окисление марганца (II) и железа (II) в среде, лишенной O_2 . В опытах использовались растворы, содержащие 0.56 M NaCl и 0.01 M NaHCO_3 (упрощенный аналог вод докембрийско-

го океана), через которые в течение 2–3 часов продувался N₂ с 2% CO₂ для удаления растворенного кислорода. Освещение создавалось ртутной лампой мощностью 450 Вт, излучавшей в волновом диапазоне λ = 180–1400 нм. В части опытов применялись светофильтры, задерживавшие излучение с длиной волны менее 250 нм.

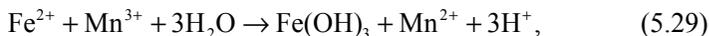
Таблица 5.3. Влияние растворенного железа (II) на фотохимическое окисление марганца (II) [6]

Продолжительность освещения, мин	Концентрация в растворе, мкМ	
	Mn(II)	Fe(II)
Эксперимент I		
0	175.3±1.8	Не вводилось
30	164.5±1.5	«
90	167.3±3.6	«
150	161.1±3.1	«
210	161.4±5.8	«
270	148.2±5.3	«
390	148.7±1.1	«
450	143.2±2.7	«
Эксперимент II		
0	175.8±6.4	28.1±14.3
30	168.0±5.1	14.2±4.1
90	173.8±3.8	1.6±0.5
150	165.3±0.4	0.7±0.2
210	162.5±12.4	0.5±0.2
270	165.5±2.7	0.2±0.2
Эксперимент III		
0	186.0±4.0	86.8±4.8
30	188.4±7.5	78.6±6.8
90	182.9±4.6	44.6±12.9
150	187.5±8.9	26.7±1.1
210	191.8±4.7	15.4±2.2
270	194.6±11.7	10.6±1.8

В результате проведенных экспериментов (табл. 5.3) было установлено, что в растворах, не содержащих железа (II), происходит фотохимическое окисление марганца (II) с образованием MnO₂:



Растворенное железо (II) ингибирует фотохимическое окисление марганца (II), концентрация которого остается практически без изменений. Скорее всего, двухвалентное железо действует на промежуточный продукт окисления марганца:



который, в свою очередь, катализирует окисление железа (II).

Таким образом, эксперименты [6] существенно дополняют фотохимическую гипотезу глобального докембрийского железнакопления, объясняя причину низкого содержания марганца в железистых кварцитах.

5.4. ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 5

1. *Мелвин-Хьюз Э.А.* Физическая химия. Кн. 2. М.: ИЛ, 1962. С. 523–1148.
2. *Савенко В.С.* Физико-химический анализ процессов формирования железомарганцевых конкреций в океане. М.: ГЕОС, 2004. 156 с.
3. *Силлен Л.Г.* Физическая химия морской воды // *Океанография*. М.: Прогресс, 1965. С. 428–452.
4. *Черников А.В., Брусков В.И.* Фиксация атмосферного азота под действием тепла и света в воде с образованием оксидов азота // *Докл. Акад. наук*. 2005. Т. 400. № 2. С. 279–282.
5. *Ames R.M.W., Benner R.* Photochemical and microbial consumption of dissolved organic carbon and dissolved oxygen in the Amazon River system // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1996. V. 60. № 10. P. 1783–1792.
6. *Anbar A.D., Holland H.D.* The photochemistry of manganese and the origin of banded iron formations // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1992. V. 56. № 7. P. 2595–2603.
7. *Cairns-Smith A.G.* Precambrian solution photochemistry – Inverse segregation and banded iron formation // *Nature*. 1978. V. 276. № 5690. P. 807–808.
8. *Hug S.J., Laubscher H.-U.* Iron (III) catalyzed photochemical reduction of chromium (VI) by oxalate and citrate in aqueous solutions // *Environ. Sci. Technol.* 1997. V. 31. № 1. P. 160–170.
9. *Sunda W.G., Huntsman S.A.* Photoreduction of manganese oxide in seawater // *Marine Chem.* 1994. V. 46. № 1–2. P. 133–152.
10. *Zhang H., Bartlett R.J.* Light-induced oxidation of aqueous chromium (III) in the presence of iron (III) // *Environ. Sci. Technol.* 1999. V. 33. № 4. P. 588–594.

Глава 6

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Область существования живых организмов – биосфера – образует на Земле глобальную систему, выполняющую функцию трансформации высокоэнергетического солнечного излучения в низкоэнергетическое длинноволновое излучение земной поверхности. Основная часть солнечной энергии тратится на производство работы движения воздушных и водных масс, механического разрушения горных пород поверхности суши и другие физические процессы. Меньшая часть солнечной энергии расходуется на совершение химической работы, связанной с трансформацией химического состава атмосферного воздуха, вод и горных пород верхней части земной коры, и в этих, биогеохимических процессах важная, а, вероятно, даже ведущая роль принадлежит живым организмам.

6.1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Существование живых организмов возможно только до тех пор, пока происходит обмен веществом между ними и окружающей средой, а нормальное протекание различных физиологических процессов ограничено более или менее широким диапазоном концентраций определенных химических компонентов в окружающей среде, за пределами которого жизненные функции нарушаются (рис. 6.1). Это в полной мере относится к процессам роста и воспроизводства организмов.

Все процессы с участием живых организмов подчиняются тем же законам физики и химии, которые действуют в неживой природе. Специфика живого состоит не в наличии какой-то особой жизненной силы, а в том, что жизнь в узком биологическом и широком геохимическом понимании представляет собой процесс, протекающий вдали от состояния термодинамического равновесия и нуждающийся в постоянном подтоке работоспособной энергии. Термодинамическая теория сильно неравновесных состояний, к сожалению, разработана недостаточно и пока не может быть основой биогеохимических исследований, как это имеет место в случае использования равновесной термодинамики при изучении абиотических процессов.

Степень неравновесности системы можно оценить по разности ее свободной энергии в текущем (t) и равновесном (eq) состояниях:

$$\Delta G^{ex} = G^t - G^{eq} = \sum_i \mu_i^t n_i^t - \sum_i \mu_i^{eq} n_i^{eq}, \quad (6.1)$$

где μ_i и n_i – соответственно химический потенциал и количество молей компонента раствора i .

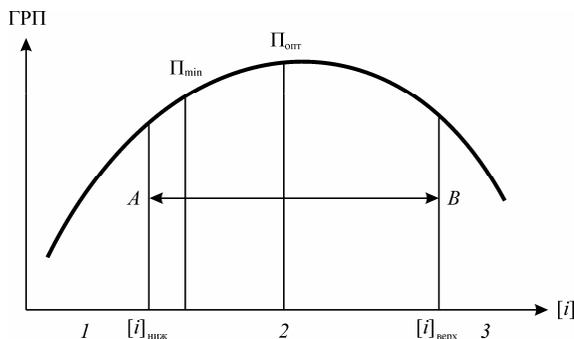


Рис. 6.1. Биогеохимическая модель функциональной зависимости гомеостатических регуляторных процессов (ГРП) организмов от недостаточного (1), нормального (2) и избыточного (3) содержания биологически активных компонентов в окружающей среде [10]

$\Pi_{\text{опт}}$ – средняя оптимальная потребность в определенном биологически активном компоненте, $\Pi_{\text{мин}}$ – физиологически минимальная потребность; $[i]_{\text{ниж}}$ и $[i]_{\text{верх}}$ – нижняя и верхняя пороговые концентрации компонента; $A-B$ – диапазон концентраций, при которых гомеостатические регуляторные процессы поддерживаются в нормальном состоянии

Если рассматривать, например, предельно упрощенную водную экосистему, в которой биомасса фитопланктона (B) много больше биомасс других гидробионтов, то уравнение (6.1) позволяет найти связь между избыточной свободной энергией (ΔG^{ex}), количеством биоты в единице объема V водной среды (C_B) и концентрациями химических элементов ($[i]$), входящих в состав фитопланктона [19]:

$$\frac{\Delta G^{ex}}{V} = C_B (A - RT \sum_i k_i \ln[i]), \quad (6.2)$$

где $A = \Delta G_r^0 + RT k_{\text{H}_2\text{O}} \ln[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$, k_i – количество молей элемента i в единице массы биоты. Поскольку неравновесное состояние экосистемы поддерживается потоком солнечной энергии:

$$\lambda L = \Delta G^{ex} / V, \quad (6.3)$$

где L – концентрация световой энергии в единице объема водной среды, λ – коэффициент пропорциональности, то

$$C_B = \frac{\lambda L}{A - RT \sum_i k_i \ln[i]}. \quad (6.4)$$

Из (6.4) следует, что концентрация фитопланктона прямо пропорциональна количеству световой энергии и обратно пропорциональна стехиометрической сумме логарифмов концентраций биогенных и биологически активных элементов, необходимых для осуществления метаболизма. При этом если один из физиологически необходимых элементов имеет концентрацию, близкую к нулю, то, в силу условия

$$\lim_{[i] \rightarrow 0} RTk_i \ln[i] \rightarrow -\infty, \quad (6.5)$$

величина знаменателя в (6.4) неограниченно возрастает, и концентрация живой биомассы стремится к нулю в соответствии с принципом лимитирующих компонентов Либиха.

Из (6.4) вытекает также количественная формулировка закона относительного действия лимитирующих факторов Лундегарда–Полетаева: действие на продуктивность экосистемы (F) двух компонентов i и j пропорционально отношению логарифмов их концентраций, взятых в степени стехиометрических коэффициентов для биоты

$$\frac{F_i}{F_j} = \frac{\ln[i]^{k_i}}{\ln[j]^{k_j}}. \quad (6.6)$$

Содержание химических элементов в разных видах организмов может существенно различаться, поэтому величины k_i не являются фундаментальными константами.

Отсутствие равновесия между живыми организмами и окружающей средой приводит к тому, что коэффициенты накопления химических элементов ($K_{i(n)}$) имеют динамическую природу и определяются соотношением потоков вещества из окружающей среды в организм (J) и наоборот (J). При наличии пропорциональности между потоками и концентрациями

$$J_i = \alpha_i [i] \quad (6.7)$$

из условия

$$\vec{J}_i = \overleftarrow{J}_i \quad (6.8)$$

следует выражение для $K_{i(n)}$:

$$K_{i(n)} = \frac{\alpha_i^B [i]^B}{\alpha_i^{Env} [i]^{Env}}, \quad (6.9)$$

где индексы “ B ” и “ Env ” характеризуют биоту и окружающую среду. Поскольку теоретически определить значения α_i невозможно, основным источником информации о химическом обмене в системе организм–среда являются сведения о $K_{i(n)}$, полученные для различных состояний этой системы.

К особенностям биогеохимических процессов относится то, что одни и те же химические реакции реализуются при участии разных видов организмов. Это значительно усложняет детальный анализ структурно-функциональной организации биогеохимических систем, но вместе с тем во многих случаях позволяет находить обобщенное описание всей совокупности разных, но однотипных процессов.

6.2. МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ БИОГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Для своей жизнедеятельности организмы используют процессы трансформации более работоспособных форм энергии в менее работоспособные. В принципе такие же процессы могут идти и абиотическим путем, но этому обычно препятствует высокая энергия активации, которая приводит к ничтожной скорости реакций и сохранению неравновесных состояний в течение длительных интервалов времени. Организмы же способны преодолевать кинетические ограничения за счет присущих им каталитических свойств. С этим связаны огромные трудности при экспериментальном изучении биогеохимических процессов, поскольку действие биологических катализаторов в свободном состоянии зачастую сильно отличается от их действия в составе живых организмов.

Создающиеся в лабораторных экспериментах условия в той или иной степени отличаются от условий, в которых существуют и функционируют организмы в природе. Например, в микробиологии используются среды, отвечающие физиологическим потребностям организмов, но по концентрациям питательных веществ не соответствующие условиям большинства природных сред их обитания. Некоторые микроорганизмы не растут на стандартных средах, что приводит к недооценке их роли в природных процессах, как это имело место в случае железобактерий.

Не только в природе, но и в условиях эксперимента биотические и абиотические процессы протекают одновременно и необходимо каким-либо образом их разделять. Лучший способ выявления биотической составляющей – проведение параллельных опытов со стерилизацией и без нее. Однако в ходе стерилизации (например, термической или с добавлением антисептиков) в изучаемых объектах могут происходить серьезные химические изменения, искажающие течение абиотических процессов, что необходимо учитывать при лабораторном моделировании.

Исключение действия какого-либо фактора позволяет добиться существенного изменения в функционировании определенных групп организмов. В частности, в затемненных опытах отсутствуют процессы

фотосинтеза, но происходит деструкция органического вещества. По разности изменений характеристик изучаемых объектов при освещении и в темноте судят об абсолютных количествах продуцируемого и разлагающегося органического вещества. На этом принципе основан метод темных и светлых склянок, применяемый в гидробиологии для определения интенсивности продукционно-деструкционных процессов. При этом обычно пренебрегают фотохимическими абиотическими реакциями, априорно считая их малозначимыми, что верно не всегда.

В некоторых случаях, когда известны механизмы биохимических (физиологических) процессов, удается моделировать их воздействие на окружающую абиотическую среду без участия в экспериментах самих организмов. В частности, изменяя соотношение сульфатов, растворенной сульфидной серы и растворенных карбонатов в соответствии со стехиометрией реакции сульфат-редукции



можно в главных чертах экспериментально воспроизвести процесс анаэробной метаморфизации поровых вод донных отложений, причем степень соответствия природному процессу будет еще выше, если в опытах, помимо растворов, использовать твердую фазу осадков.

Экспериментальное моделирование биогеохимических процессов является наиболее сложным и наименее разработанным в методическом отношении разделом экспериментальной геохимии. Для биосферы эти процессы имеют исключительное значение, поскольку в своей совокупности определяют структуру и интенсивность трансформации той части потока солнечной энергии, которая расходуется на совершение химической работы. Приводимые ниже примеры не претендуют на сколь угодно полное освещение методических приемов экспериментального моделирования биогеохимических процессов и лишь в небольшой степени отражают существующие проблемы в этой области.

6.3. ПРИМЕРЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ БИОГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

6.3.1. Геохимический контроль биологической продуктивности водных экосистем

Хорошо известно, что повышенные концентрации в окружающей среде некоторых химических элементов, называемых биогенными элементами, благоприятно влияют на рост растений, а их недостаток, наоборот, приводит к снижению продуктивности. Чаще всего величину био-

логической продуктивности экосистем контролирует содержание азота и фосфора, однако четко выраженное стимулирующее действие оказывают также небольшие количества многих других микроэлементов.

Для количественной оценки биологической активности тех или иных химических компонентов давно используются экспериментальные методы, в которых рост растений происходит в средах с фиксированными добавками изучаемых веществ. Например, в [2] исследовалось краткосрочное (несколько часов) и длительное (2–4 суток) влияние на рост пресноводной одноклеточной водоросли *Scenedesmus quadricauda* добавок растворенных фосфатов (0.5–1.0 мг P/л) и нитратов (1.0–2.0 мг N/л), которые вводились в форме растворов солей NaH_2PO_4 и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Эксперименты проводились в лаборатории при естественном освещении в склянках с притертыми пробками. Интенсивность фотосинтеза находилась по количеству выделившегося O_2 , который определялся методом Винклера. В длительных опытах, когда можно было ожидать изменение числа клеток, они подсчитывались и величина продукции выражалась в мкг O_2 на 1 млн. клеток в час. Контролем служили опыты, в которых добавочные количества фосфатов и нитратов не вводились.

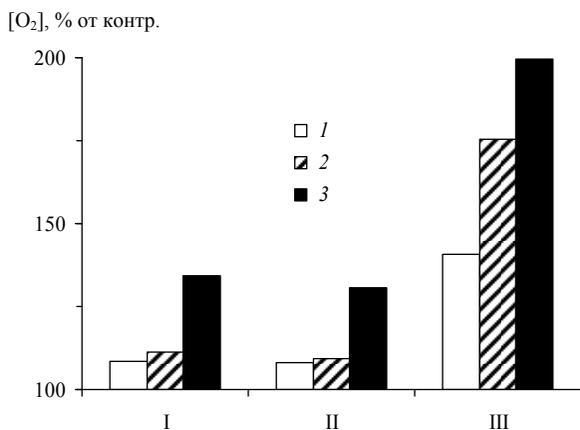


Рис. 6.2. Действие добавок фосфатов и нитратов на интенсивность выделения кислорода при фотосинтезе *Scenedesmus quadricauda* (в % относительно контрольных опытов) [2]

I – 01.09.1952 г., экспозиция 1.5 ч; II – 06.08.1952 г., экспозиция 3.5 ч; III – 27.08.1952 г., экспозиция 9 ч

1 – 0.5 мг P- PO_4 /л, 2 – 1 мг P- PO_4 /л, 3 – 0.5 мг P- PO_4 /л + 1 мг N- NO_3 /л

Проведенные эксперименты, равно как и другие многочисленные аналогичные опыты, показали значительное увеличение продукции органического вещества при добавлении фосфатов и нитратов (рис. 6.2).

Однако при такой постановке опытов поддерживать световой режим на постоянном уровне невозможно и сравниваться могут только те данные, которые были получены в одинаковых условиях (в одной серии). Лучшим способом преодоления указанного затруднения является использование искусственного освещения с постоянным или регулируемым световым потоком (люминостаты). При этом в длительных экспериментах целесообразно воспроизводить суточную динамику освещенности с периодическим повторением циклов освещения–затемнения. Намного сложнее учесть изменение функционирования биоты под влиянием иной гидродинамики водной среды внутри сосудов, которое может быть весьма значительным. Поэтому рекомендуется использовать одинаковую посуду и стараться унифицировать операции по перемешиванию растворов, если таковые предусмотрены техникой экспериментов.

В работе [35] представлены результаты лабораторных экспериментов, целью которых было выяснение возможности лимитирования первичной продукции морского планктона небольшими количествами растворенного неорганического железа. Динамика поглощения железа и роста двух видов диатомовых водорослей и двух видов динофлагеллят изучалась при 20°C в ходе 14/10-часовых циклов освещения/затемнения при интенсивности светового потока от 50 до 500 мкЭйнштейн/м²·с. Для нормального развития фитопланктона в морскую воду добавлялись физиологически необходимые компоненты: NaNO₃ – 32 мкМ, Na₂HPO₄ – 2 мкМ, Na₂SiO₃ – 40 мкМ, Na₂SeO₄ – 10 нМ, витамин В₁₂ – 0.074 нМ, тиамин – 60 нМ. Железо вводилось в форме буферного раствора, содержащего этилендиаминтетраацетат натрия (ЭДТА) для повышения устойчивости легко гидролизующегося неорганического железа (III). Концентрация растворенных неорганических форм железа рассчитывалась по известным константам комплексообразования железа (III) с ЭДТА.

Часть полученных данных приведена на рис. 6.3, где показаны зависимости удельной скорости роста планктона, содержания железа в клетках (в расчете на моль C_{орг}) и скорости поглощения железа планктоном от концентрации растворенного неорганического железа. Все изученные параметры возрастают с увеличением концентрации растворенного железа в морской воде, но по-разному изменяются при увеличении интенсивности освещения: скорость роста планктона становится больше, но, поскольку удельная скорость поглощения железа планктоном, нормированная на C_{орг}, от освещения не зависит, содержание железа в клетках снижается.

Эксперименты [35] наглядно иллюстрируют, что даже крайне незначительные концентрации биологически активных форм химических элементов (~0.02–0.1 нМ в случае железа) способны существенно изменять биопродукционные характеристики фитопланктона – основы всей трофической структуры океанской биоты.

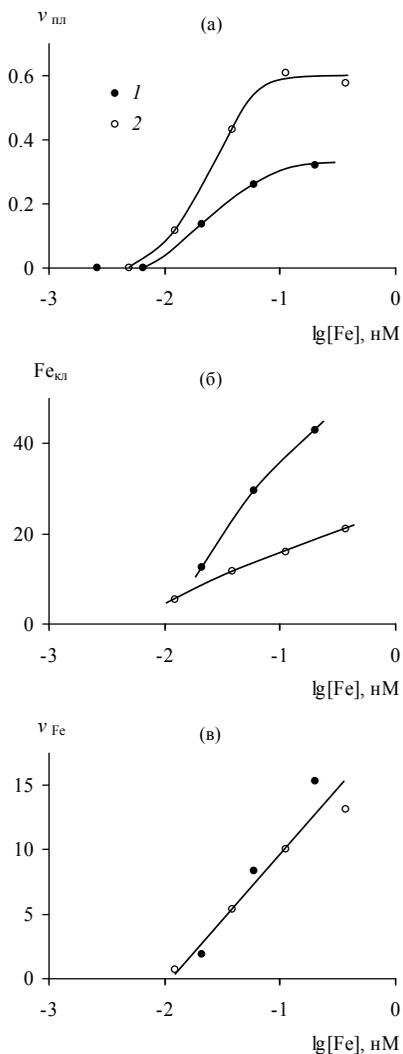


Рис. 6.3. Зависимость удельной скорости роста планктона $v_{\text{пл}}, \text{сут}^{-1}$ (а), содержания железа в клетках $\text{Fe}_{\text{кль}}, (\text{Fe}/\text{C}_{\text{орг}}) \cdot 10^6$ (б) и скорости поглощения железа $v_{\text{Fe}}, (\text{Fe}/\text{C}_{\text{орг}}) \cdot 10^6 \cdot \text{сут}^{-1}$ (в) от концентрации растворенного железа в морской воде [35]
Освещенность: 1 – 50 мкЕ/м²·с, 2 – 500 мкЕ/м²·с

Многие химические элементы, необходимые организмам в малых количествах, при высоких концентрациях обладают токсичными свойствами. Одним из таких элементов является медь, которую часто вносят в водоемы суши для борьбы с “цветением” воды. В [31] проводились

измерения первичной продукции морского планктона радиоуглеродным методом в сосудах с добавлением разных количеств растворенной меди (II). Пока количество добавленной меди не превышало 0.1 мкг/л, величина первичной продукции соответствовала таковой в контрольном опыте без дополнительного внесения меди, тогда как при дальнейшем увеличении количества добавленной меди первичная продукция быстро снижалась и при концентрации ~5 мкг Cu/л составляла лишь 35% контрольной величины (рис. 6.4). Фоновая концентрация растворенной меди в природной морской воде равна ~0.1 мкг/л [28, 33, 34], в результате чего отсутствие реакции фитопланктона на добавление меньшего количества меди вовсе не означает, что более низкое ее содержание не влияет на нормальное функционирование планктона. Поэтому при проведении экспериментов по определению влияния тех или иных химических элементов на состояние и функционирование организмов необходимо учитывать их изначальное присутствие в фоновых количествах, удаление которых представляет собой чрезвычайно сложную задачу.

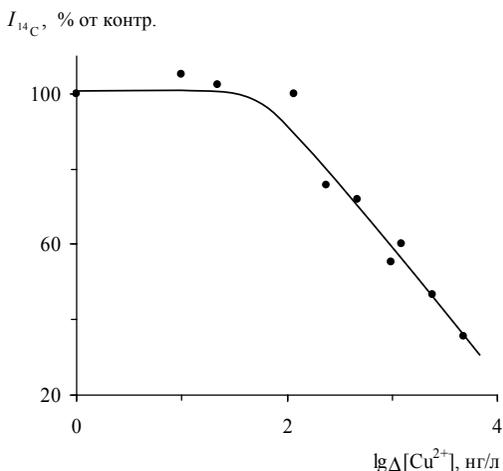


Рис. 6.4. Влияние добавок растворенной меди (II) на величину первичной продукции морского планктона (в % от поглощения ^{14}C в контрольном опыте) [31]

Приготовление искусственных сред также полностью не решает проблему, поскольку реактивы всегда содержат некоторое количество примесей. Ситуация усугубляется еще и тем, что различные формы нахождения химических элементов обладают разной биологической активностью и при постановке экспериментов необходимо стараться приблизиться к условиям, существующим в природе. Особенно трудно это сделать в отношении органических комплексов, т.к. природное органи-

ческое вещество идентифицировано на уровне индивидуальных соединений не более чем на 10%. В связи с этим лучшим способом создания экспериментальной среды, идентичной природной, по-видимому, является использование продуктов метаболизма организмов.

6.3.2. Микробиологическая деструкция органического детрита

Устойчивость экосистем, в том числе водных, во многом зависит от сбалансированности продукционных и деструкционных процессов, поскольку в силу их высокой интенсивности значительный дисбаланс приводит либо к полному исчерпанию минеральных форм биогенных элементов, либо к полному разложению на минеральные компоненты органического вещества, включая живые организмы. В природе устойчивость экосистем поддерживается благодаря сопряжению продукционно-деструкционных процессов в форме циклов, в которых одни экологические группы организмов продуцируют органическое вещество, а другие, наоборот, его разрушают. Можно считать установленным фактом, что в настоящее время синтез органического вещества в биосфере практически полностью осуществляется автотрофными организмами, главным образом, фотосинтезирующими растениями. Деструкция органического вещества также происходит биогенным путем, причем определяющую роль в этом процессе играют микроорганизмы. Как разлагаемое органическое вещество, так и разлагающие его микроорганизмы обладают огромным разнообразием, что предопределяет большое разнообразие путей деструкции и сложную интегральную кинетику этого процесса. Поэтому лучшим способом количественного описания скорости деструкции природного органического вещества является метод экспериментального моделирования. Ниже приведены результаты экспериментов по изучению деструкции пресноводного планктона в аэробных и анаэробных условиях и фекальных пеллет зоопланктона в морской воде. Помимо всего прочего, эти примеры иллюстрируют многофакторность реального деструкционного процесса, которую необходимо учитывать при интерпретации экспериментальных данных.

6.3.2.1. Аэробная и анаэробная деструкция пресноводного планктона

В экспериментах по моделированию деструкции органического вещества в аэробных и анаэробных условиях [3, 22] использовался фитопланктон из Рыбинского водохранилища. В первом случае он был представлен двумя видами *Microcystis*: *M. viridis* (60%) и *M. aeruginosa*

(40%); во втором – *M. aeruginosa* (70%), *M. viridis* (20%) и *Aphanisomenon flos-aquar* (10%). Исходные концентрации планктона в опытах по аэробной и анаэробной деструкции составляли соответственно 700 и 720 мг сухого веса на 1 л пресной речной воды с добавлением высокоцветной болотной воды. Для создания и поддержания аэробной среды в течение всего времени экспозиции через экспериментальные сосуды продувался предварительно очищенный от примесей и насыщенный парами воды воздух (рис. 6.5). В экспериментах по анаэробной деструкции в воду добавлялся сульфат натрия Na_2SO_4 в количестве 1.4 г/л для обеспечения сульфат-редукции. Опыты проводились в склянках с притертой пробкой емкостью 2 л, в которые помещали воду с навесками фитопланктона. В течение 30 мин. с помощью барботаж N_2 удаляли O_2 , после чего склянки быстро закрывали пробками, заливали парафином и хранили в темноте при 20°C до окончания времени экспозиции.

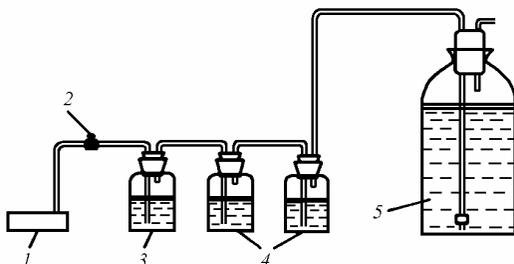


Рис. 6.5. Схема постановки опытов по изучению деструкции органического вещества фитопланктона в аэробных условиях [22]

1 – микрокомпрессор для непрерывной подачи воздуха, 2 – регулировочный зажим, 3 – поглотитель с концентрированной серной кислотой, 4 – поглотители с дистиллированной водой, 5 – опытный сосуд

По данным экспериментов (табл. 6.1, 6.2), как в аэробных, так и в анаэробных условиях деструкция различных компонентов органического детрита протекает с разной скоростью. При этом наблюдаются закономерные изменения содержания растворенных веществ. В аэробных условиях на фоне постоянного снижения концентраций взвешенных и растворенных форм органического вещества, азота и фосфора отмечался минимум отношений C/N и C/P во взвеси на 6–10-е сутки эксперимента при росте соответствующих величин в растворе, что можно интерпретировать как следствие увеличения микробной биомассы в начальный период развития процесса. В анаэробных условиях отношение C/N во взвешенном веществе в течение всего эксперимента систематически не изменялось, тогда как величина отношения C/P со временем закономерно возрастала, свидетельствуя об опережающем разложении фосфорсодержащих компонентов органического детрита.

Таблица 6.1. Изменение содержания взвешенных и растворенных веществ в экспериментах по моделированию деструкции пресноводного фитопланктона [3, 22]

Время экспозиции, сут	Концентрации взвешенных форм, мг/л					Концентрации растворенных форм, мг/л							
	С _{орг}	N	P	угле-воды	белки	липиды	С _{орг}	N	P	угле-воды	органические кислоты ²⁾	свободные аминокислоты ³⁾	связанные
0	700	52	3.6	243	284	—	39	4.2	0.2	16.0	—	0.25	3.12
1	644	50	4.1	233	300	—	30	2.6	0.1	9.7	—	0.10	0.56
3	504	44	3.6	185	238	—	35	0.5	0.1	10.4	—	—	—
6	462	42	3.4	163	230	—	24	0	0	13.4	—	0.03	0.38
10	420	35	3.2	—	200	—	29	—	—	15.0	—	—	0.20
21	360	27	1.8	124	101	—	27	—	—	14.6	—	0.07	—
55	280	17	1.3	80	49	—	27	—	—	24.2	—	0.09	—
195	200	—	1.1	58	37	—	—	—	—	—	—	—	—
390	127	—	0.8	36	28	—	12	—	—	—	—	—	—
Анаэробные условия													
0	720	75.0	9.0	240	310	63	65.0	10.0	0.95	40.0	0.5	36	—
4	590	59.3	6.0	116	264	59	98.5	12.7	0.20	21.5	2.5	190	—
11	440	220	2.7	109	154	54	163	12.0	0.10	25.0	4.5	114	—
25	300	173	2.1	76	116	50	206	11.0	0	28.2	5.0	77	—
76	290	159	—	70	62	40	98.0	4.0	0	30.0	3.5	52	—
195	252	129	1.7	68	57	30	62.5	0	0	—	0.5	—	—

Примечание: ¹⁾ сухое вещество, ²⁾ мг-экв/л, ³⁾ мкг N/л.

Таблица 6.2. Изменение состава детрита при деструкции пресноводного фитопланктона [3, 22]

Время экспозиции, сут	Относительное содержание во взвеси, % (исходное вещество фитопланктона – 100%)							Весовое отношение	
	взвесь	C _{орг}	N	P	угле- воды	белки	липи- ды	C/N	C/P
Аэробные условия									
0	100	100	100	100	100	100	–	7.4	107
1	92	96	96	114	96	105	–	7.4	90
3	72	75	85	100	76	84	–	6.5	80
6	66	63	81	94	67	81	–	5.8	72
10	60	54	67	88	–	70	–	5.9	65
21	52	51	52	50	51	36	–	7.3	109
55	40	39	33	36	33	17	–	8.9	116
195	28	29	–	30	24	13	–	–	100
390	18	18	–	23	15	10	–	–	89
Анаэробные условия									
0	100	100	100	100	100	100	100	5.1	42
4	82	79	79	67	48	85	94	5.1	50
11	61	57	59	30	45	50	86	4.9	81
25	42	45	45	23	32	37	79	5.1	82
76	40	42	33	–	29	20	63	6.4	–
195	35	34	31	19	28	18	48	5.6	76

Очевидно, что в деструкционном процессе взвешенное и растворенное органическое вещество тесно связаны между собой и только совместное изучение этих составляющих позволяет приблизиться к воспроизведению реального процесса деструкции органического вещества в природных водах.

6.3.2.2. Деструкция фекальных пеллет зоопланктона в морской воде

Многие авторы, основываясь на известном факте наименьшей устойчивости органических соединений фосфора среди других органических компонентов биогенного детрита, считают, что эти соединения разлагаются быстрее других, отдавая образующийся минеральный фосфор в раствор. Исходя из этих представлений, следует ожидать закономерное увеличение отношения C/P во взвеси с глубиной. Однако прямое изучение потоков осадочного материала, выполненное с использованием седиментационных ловушек, показало, что величина отношения C/P с глубиной меняется слабо, несмотря на явное снижение абсолютных концентраций взвешенных форм углерода и фосфора [20].

Это противоречие позволяют объяснить эксперименты [21], в которых моделировалась деструкция пеллет зоопланктона в процессе седиментации. Кинетика разложения фекальных пеллет *Scolecithrix sp.* изучалась в проточной кювете, через которую пропусклась отфильтрованная морская вода и таким образом имитировался процесс погрузения. В поступающей в кювету и выходящей из нее морской воде измерялись концентрации общего и минерального фосфора, аммонийного азота, нитратов и нитритов. Концентрации общего, минерального и органического фосфора в исходной морской воде составляли соответственно 1.17, 0.85 и 0.32 мкМ. Атомное отношение C/P в исходном веществе пеллет было равным 259, что в 2.4 раза выше среднего отношения C/P в планктоне (106). Температура во время проведения опытов находилась в интервале $22 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

В ходе эксперимента было зафиксировано постоянное накопление в кювете минерального фосфора и вынос органического фосфора, который достигал максимальной интенсивности в начале опыта и примерно через сутки приблизился к нулю (рис. 6.6). Общий фосфор в течение первых 14 часов вымывался из кюветы, а затем, после снижения выноса органического фосфора, стал накапливаться, и к концу опыта, продолжавшегося 47 часов, его накопление достигло 0.157 мкМ, что более чем в 4 раза превысило первоначальное количество фосфора в веществе пеллет. Причиной наблюдавшегося явления было развитие гетеротрофных бактерий, которые использовали обедненное фосфором органическое вещество пеллет в качестве источника энергии, а необходимый дополнительный фосфор извлекали из морской воды.

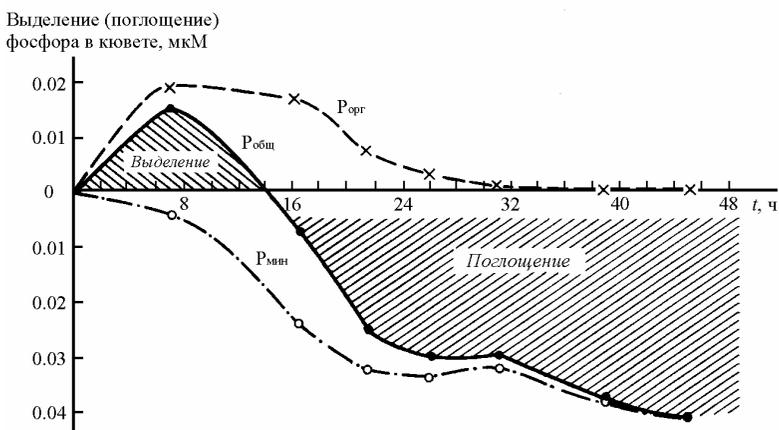


Рис. 6.6. Кинетика выделения и поглощения фосфора при деструкции фекальных пеллет зоопланктона в проточной кювете [21]

6.3.3. Распределение химических элементов между организмами и окружающей средой

Распределение химических элементов между живыми организмами и окружающей средой характеризует коэффициент накопления $K_{n(i)}$, определяемый как отношение концентраций элемента i в организме и окружающей среде. В методическом отношении наиболее просто определять $K_{n(i)}$ для организмов, обитающих в водной среде. Наземные растения также получают питательные вещества из растворов (почвенно-грунтовых вод), однако при расчете $K_{n(i)}$ в этом случае обычно используются концентрации в почвах. Живые организмы не могут полностью усваивать все количество необходимых химических элементов, присутствующих в окружающей среде, поскольку существуют их биологически доступные и недоступные формы. Некоторые химические элементы, выполняющие важные физиологические функции, при дефиците в окружающей среде могут быть заменены другими элементами с близкими свойствами (это явление по аналогии с кристаллохимическим изоморфизмом можно назвать биологическим изоморфизмом). По-видимому, все химические элементы в определенном диапазоне концентраций способны ингибировать те или иные физиологические процессы, но часть из них (токсичные элементы) оказывает негативное воздействие на организмы уже при очень малом содержании в окружающей среде.

Коэффициент накопления в общем случае является сложной функцией форм нахождения и концентраций многих химических элементов в окружающей среде. Это обстоятельство следует учитывать при постановке экспериментальных исследований, в которых важно иметь информацию не только о валовом содержании, но и о формах (биологической доступности) веществ, принимающих участие в процессах массообмена организмов с окружающей средой. Примером экспериментального изучения распределения химических элементов между организмами и окружающей средой может служить работа [25], в которой выяснялось влияние валентного состояния растворенного селена на процессы его ассимиляции–диссимиляции мидиями и бентосными креветками.

В экспериментах [25] изучалось взаимодействие мидий *Mytilus galloprovincialis* с морской водой, содержащей либо селениты, либо селенаты, меченные радиоактивным изотопом ^{75}Se . Предварительные опыты по селективному удалению четырехвалентного селена из морской воды путем соосаждения с гидроксидом железа, образующимся при добавлении FeCl_3 , показали, что исходные концентрации Se^{4+} и Se^{6+} не изменялись на протяжении двух месяцев, однако, чтобы гарантирован-

но сохранить постоянство отношений стабильного и радиоактивного селена, 3 раза в неделю готовились свежие растворы. Для определения прямого поглощения селена 4 группы мидий помещали в емкости с морской водой, содержащей ~0.1 (естественный фон – контроль), 1, 10 и 100 мкг/л стабильного селена. В течение опытов животных кормили для поддержания их хорошего физиологического состояния. Во время смены морской воды мидии переносили в нерадиоактивную морскую воду, содержащую смешанный фитопланктон. После фазы бионакопления животных помещали в проточную морскую воду, где они также получали пищу. Выделение селена определяли по количеству ^{75}Se , перешедшего в раствор.

Эксперименты показали, что поглощение мидиями четырехвалентного селена происходит намного интенсивнее, чем шестивалентного – в 4–5 раз при выходе на стационарное состояние (рис. 6.7). Выделяется Se^{4+} в раствор медленнее, чем Se^{6+} , однако различия в этом случае меньше по сравнению с опытами по поглощению. Приведенные данные указывают на то, что кинетика выведения химических элементов из организмов зависит от пути их поступления из окружающей среды. Этот вывод получил подтверждение в опытах по выведению четырехвалентного селена из бентических креветок *Lysemata seticaudata*, которые в одном случае в течение 51 суток питались содержащей меченый селен пищей, а в другом – в течение того же времени получали его из морской воды. При поступлении селена с пищей он более прочно связывался в теле креветки, и выведение происходило примерно в 4 раза медленнее, чем при его поступлении из морской воды (рис. 6.8).

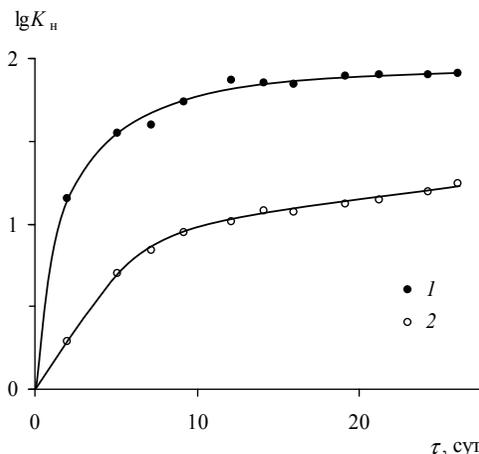


Рис. 6.7. Поглощение $^{75}\text{Se}^{4+}$ (1) и $^{75}\text{Se}^{6+}$ (2) мидиями из морской воды [25]

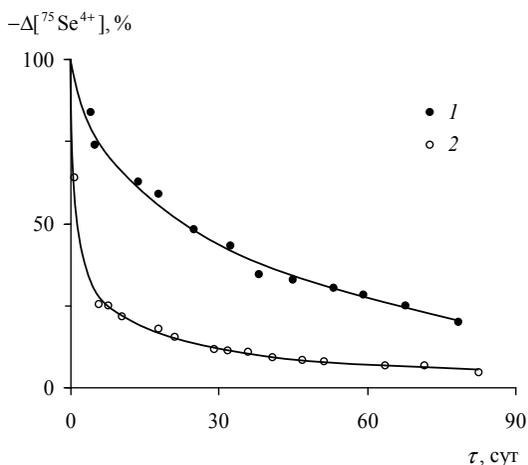


Рис. 6.8. Влияние способа поглощения $^{75}\text{Se}^{4+}$ на его последующее выведение из креветок в морскую воду [25]

1 – кормление креветок радиоактивной пищей в течение 51 сут; 2 – непосредственное поглощение $^{75}\text{Se}^{4+}$ креветками из морской воды в течение 51 сут

6.3.4. Биологическая мобилизация химических элементов

Основная масса необходимых для жизнедеятельности живых организмов химических элементов находится в иммобилизованном состоянии в составе твердых фаз почв, донных отложений водоемов и водотоков, горных пород. Все твердые фазы в той или иной степени растворимы, но скорость химического растворения часто оказывается недостаточной для удовлетворения потребностей организмов в питательных веществах, тем самым лимитируя продуктивность экосистем и их нормальное функционирование. Наблюдения за процессами выветривания горных пород и руд в природных условиях показывают, что организмы способны сильно увеличивать скорости растворения, и биологическая мобилизация химических элементов, вероятно, является наиболее важным агентом их гипергенной миграции.

6.3.4.1. Микробиологическое выветривание

Магматические, метаморфические и осадочные горные породы, находясь на поверхности суши или вблизи нее, претерпевают изменения и превращаются в более устойчивые минеральные образования – продукты выветривания. В этом процессе действуют разнообразные физические, химические и биологические факторы, механизмы и значимость ко-

торых установить чрезвычайно сложно не только по данным натуральных наблюдений, но и на основе результатов экспериментальных исследований в силу широкого распространения явлений конвергентности. Наибольшие трудности возникают при экспериментальном моделировании биологического выветривания, поскольку добиться более или менее близкого к природным условиям воспроизведения функционирования биотических компонентов практически невозможно. Тем не менее именно экспериментальные исследования позволили установить ряд важных закономерностей, в частности ведущую роль в растворении горных пород процессов комплексообразования с экзометаболитами организмов. Приведенные ниже примеры ограничены процессами микробиологического выветривания, наиболее доступными для экспериментального моделирования.

Главным источником химических элементов, обеспечивающих нормальную жизнедеятельность организмов, в частности калия, являются алюмосиликатные минералы, обладающие высокой химической устойчивостью в условиях зоны гипергенеза. Мобилизация биогенных элементов происходит в основном в результате растворения алюмосиликатов под действием создаваемой организмами агрессивной среды и особенно под влиянием органических экзометаболитов-комплексообразователей, значительная часть которых неустойчива и постоянно возобновляется в результате жизнедеятельности организмов. Это обстоятельство вынуждает использовать в экспериментах живые культуры, которым требуются иные источники питания, помимо алюмосиликатов: усвояемое органическое вещество, азот, фосфор, сера и т.д. Все компоненты питательных сред в большей или меньшей степени агрессивны по отношению к изучаемым минералам, поэтому, чтобы определить истинную роль жизнедеятельности организмов в разрушении алюмосиликатов, необходимо проводить параллельные опыты в стерильных условиях при тех же значениях остальных параметров.

В [26] было экспериментально изучено растворяющее действие живых микобактерий на алюмосиликаты: микроклин, биотит и бентонит. Для этого к растертым до пудры навескам минералов (3 г биотита или 5 г микроклина и бентонита) добавляли по 100 мл дистиллированной воды или питательного раствора, содержащего 20 г/л глюкозы, 1 г/л NaNO_3 , 1 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и 0.2 г/л Na_2SO_4 . Затем колбы в течение 20 мин. стерилизовались, после чего часть из них использовалась в качестве стерильного контроля, а в другие вводилось определенное количество культуры микобактерий. Все колбы выдерживались в одинаковых условиях при температуре 28°C. Для каждого минерала было выполнено по 4 параллельных опыта: один с живым штаммом микобактерий и питательной средой и три в стерильных условиях (с дистиллиро-

ванной водой, дистиллированной водой с убитым штаммом и питательной средой). Благодаря такой постановке экспериментов удалось количественно оценить влияние биотических и абиотических компонентов на растворение изучавшихся минералов и достоверно установить факт существенного увеличения их растворимости в присутствии живых бактерий по сравнению со стерильными условиями (табл. 6.3).

Необходимо отметить, что отсутствие данных о мобилизации натрия связано с включением в состав питательной среды раствора Na_2SO_4 , на фоне которого было трудно определить количество натрия, перешедшего в раствор из минерала. В некоторых случаях удается определить содержание компонентов питательных сред с небольшой ошибкой, беря точные навески солей [1], но лучше, если это допустимо по физиологии организмов, использовать питательные среды, не содержащие изучаемые химические элементы.

Варьируя составом питательных сред, можно проводить эксперименты в условиях, в разной степени благоприятных для развития и функционирования организмов. Так, в [1] изучалось влияние почвенных бактерий на растворение альбита и мусковита в нормальной и “голодной” питательных средах, содержащих соответственно 3 г тонкорастертого минерала, 0.6 г сахарозы, 0.03 г NaH_2PO_4 , 0.03 г NH_4Cl и 30 мл H_2O , а также 3 г тонкорастертого минерала, 0.6 г сахарозы и 30 мл H_2O . Контролем служили опыты, в которых после введения бактерий в течение 20 мин. проводилась стерилизация.

Эксперименты показали, что в присутствии почвенных бактерий растворение альбита и мусковита происходило в 1.5–2 раза быстрее, чем в стерильных условиях, причем влияние на интенсивность процесса добавления аммонийного азота и фосфатов было незначительным (табл. 6.4). Причиной последнего обстоятельства могли быть как физиологические особенности штаммов, так и наличие в составе минералов подвижных форм аммонийного азота и фосфатов в количествах, достаточных для обеспечения нормального функционирования бактерий. Предварительное определение содержания подвижных форм биогенных элементов в минералах и горных породах, используемых в экспериментальных исследованиях, как правило, не проводится, что сильно снижает ценность получаемой информации.

Состав жидкой фазы является необходимым, но не достаточным параметром, характеризующим процесс выветривания минералов, поскольку часть перешедших в раствор компонентов может образовывать вторичные минералы. То, насколько существенными могут быть преобразования твердой фазы, иллюстрируют данные по электродиализному растворению образцов альбита до и после проведения опытов по моделированию микробиологического выветривания (табл. 6.5).

Таблица 6.3. Выщелачивание химических элементов из минералов и горных пород в стерильных условиях и при участии микробактерий [26]

Образец	Условия опыта	Действующие агенты	Переход в раствор, мг/100 г образца								
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Всего*		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
<i>Время экспозиции – 17 сут</i>											
Микроклин	Стерильные	Вода	68	28	5	80	29	10	220 (0.22)		
«	«	Вода + убитый штамм	41	60	2	96	43	20	262 (0.26)		
«	«	Питательная среда	246	392	5	179	78	17	917 (0.92)		
«	С участием бактерий	Питательная среда + живой штамм	143	341	50	155	231	30	951 (0.95)		
Биотит	Стерильные	Вода	80	109	2	132	57	480	860 (0.86)		
«	«	Вода + убитый штамм	365	423	15	124	106	528	1561 (1.56)		
«	«	Питательная среда	152	386	14	120	199	575	1446 (1.45)		
«	С участием бактерий	Питательная среда + живой штамм	220	483	37	175	240	876	2931 (2.03)		
Бентонит	Стерильные	Вода	36	72	3	88	9	17	225 (0.23)		
«	«	Питательная среда	65	94	1	151	30	34	375 (0.38)		
«	С участием бактерий	Питательная среда + живой штамм	160	260	1	340	52	51	864 (0.86)		
<i>Время экспозиции – 60 сут</i>											
Микроклин	Стерильные	Вода	51	34	2	64	35	10	196 (0.20)		
«	«	Вода + убитый штамм	88	54	2	80	65	18	307 (0.31)		
«	«	Питательная среда	777	281	4	190	85	35	1372 (1.37)		
«	С участием бактерий	Питательная среда + живой штамм	2016	3284	124	600	181	289	6494 (6.49)		

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Биотит	Стерильные	Вода	255	284	9	190	145	463	1346 (1.35)
	«	Вода + убитый штамм	255	384	9	190	145	493	1476 (1.48)
	«	Питательная среда	310	381	29	174	242	542	1678 (1.68)
	С участием бактерий	Питательная среда + живой штамм	1416	1231	187	477	252	868	4431 (4.43)
Бентонит	Стерильные	Вода	37	84	5	104	24	14	268 (0.28)
	«	Вода + убитый штамм	275	250	8	230	30	34	1227 (1.23)
	«	Питательная среда	245	212	11	893	19	87	1467 (1.47)
	С участием бактерий	Питательная среда + живой штамм	1620	1056	18	1000	478	530	4702 (4.70)
<i>Время экспозиции – 20 сут</i>									
Известняк глинисто-алеуритовый	Стерильные	Вода	Сл.	80	2	64	23	5	168 (0.17)
	«	Вода + убитый штамм	36	112	24	128	72	5	377 (0.38)
	«	Питательная среда	56	104	32	96	43	26	357 (0.36)
	С участием бактерий	Питательная среда + живой штамм	156	928	72	424	73	63	1716 (1.72)
Амфиболовый сланец	Стерильные	Вода	46	66	16	55	16	Не опр.	199 (0.20)
	«	Вода + убитый штамм	56	45	4	70	36	«	211 (0.21)
	«	Питательная среда	48	85	42	85	27	«	287 (0.29)
	С участием бактерий	Питательная среда + живой штамм	120	289	56	710	74	«	1249 (1.25)
<i>Время экспозиции – 45 сут</i>									
Известняк глинисто-алеуритовый	Стерильные	Вода	50	135	Сл.	96	32	10	323 (0.32)
	«	Вода + убитый штамм	96	129	16	124	84	8	457 (0.46)
	«	Питательная среда	90	155	101	112	80	29	567 (0.57)
	С участием бактерий	Питательная среда + живой штамм	181	1158	39	428	173	99	2078 (2.08)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Амфибол- вый сланец	Стерильные « « С участием бактерий	Вода Вода + убитый штамм Питательная среда Питательная среда + живой штамм	72 76 56 208	56 105 96 560	19 24 111 42	136 96 147 760	46 73 89 127	15 9 24 60	344 (0.34) 383 (0.38) 523 (0.52) 1757 (1.76)

Примечание: * в скобках – % от массы исходной навески.

Таблица 6.4. Выщелачивание химических элементов из альбита и мусковита в стерильных условиях и при участии почвенных бактерий [1]

Минерал	Время экспозиции	Режим эксперимента		pH	Переход в раствор, мг/100 г минерала							
		биотический	питательный		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Всего*
Альбит	7 нед.	Стерильный	Голодный	6.78	20	43	6	20	3	43	28	164 (0.16)
	«	С бактериями	«	6.81	44	52	18	30	12	92	46	294 (0.29)
	«	Стерильный	Нормальный	6.05	25	48	7	20	5	49	26	180 (0.18)
	«	С бактериями	«	5.10	77	52	45	25	21	53	60	333 (0.33)
«	7 мес.	Стерильный	Голодный	5.45	66	32	21	60	32	73	30	314 (0.31)
	«	С бактериями	«	5.40	99	64	53	160	64	83	43	566 (0.56)
	«	Стерильный	Нормальный	5.78	67	38	25	60	35	49	41	315 (0.31)
	«	С бактериями	«	4.83	109	96	114	128	68	63	66	644 (0.64)
Мусковит	7 нед.	Стерильный	Голодный	8.15	44	95	8	20	3	25	55	250 (0.25)
	«	С бактериями	«	8.20	43	77	10	20	7	55	261	473 (0.47)
	«	С бактериями	Нормальный	6.35	46	84	10	20	8	98	175	541 (0.54)
«	7 мес.	Стерильный	Голодный	6.20	104	112	40	112	27	64	85	544 (0.54)
	«	С бактериями	«	6.20	159	127	56	164	42	78	332	958 (0.96)
	«	С бактериями	Нормальный	5.00	170	135	160	196	40	177	312	1190 (1.19)

Примечание: * в скобках – % от массы исходной навески.

Таблица 6.5. Интенсивность электродиализного растворения альбита, не измененного и измененного в экспериментах по моделированию выветривания [26]*

Тип альбита	Вынесено, % общего содержания						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
Не измененный минерал	1.53	1.08	53.90	52.37	100.00	21.56	5.77
После опытов в стерильной питательной среде	2.46	2.09	100.00	71.61	99.00	37.00	11.03
После опытов в питательной среде с микробактериями	3.20	1.78	100.00	100.00	92.50	54.19	10.90

Примечание: * продолжительность электродиализа – 1200 ч.

6.3.4.2. Микробиологическое растворение тонкодисперсного золота

Как известно, металлическое золото представляет собой одно из самых устойчивых в химическом отношении веществ, обладающих ничтожной растворимостью в воде. Однако в зоне гипергенеза золото характеризуется достаточно высокой миграционной подвижностью, которая сочетается с обычными для этих условий сопряженными циклами растворения–осаждения. Микробиологические исследования, проводившиеся на золоторудных месторождениях, показали широкое распространение гетеротрофных микроорганизмов, многие из которых в процессе жизнедеятельности способны переводить золото в растворенное состояние. Питанием гетеротрофные бактерии обеспечивает содержащееся в горных породах и рудничных водах органическое вещество.

Методом микробных пейзажей рудного материала (нанесение частиц руды или порошкового золота размером <0.25 мм на поверхность бедной питательными веществами твердой среды) было установлено доминирование бактерий родов *Bacillus* и *Pseudomonas*. Культуры этих микроорганизмов были испытаны на способность растворения тонкодисперсного металлического золота. Эксперименты проводились в течение 40–140 суток, контролем служили опыты со стерильной питательной средой. Результаты экспериментов позволили установить факт сильного увеличения содержания растворенного золота в присутствии бактерий, которое достигало 1–2 мг/л при концентрации растворенного золота в контрольных опытах ниже предела обнаружения (табл. 6.6). Растворение тонкодисперсного металлического золота происходит в щелочной среде под действием продуктов бактериального метаболизма, в результате чего при pH = 9–10 концентрация растворенного золота может превышать 2–3 мг/л (табл. 6.7).

Таблица 6.6. Растворение тонкодисперсного золота микроорганизмами [12]

Культура микроорганизмов	Концентрация в растворе, мг Au/л		
	40 сут	80 сут	140 сут
<i>Sarcina flava</i>	0.03	0.12	0.21
<i>Bac. megatherium</i> 20	0.04	1.21	2.15
<i>Bac. mesentericus niger</i> 120	0.03	0.17	0.31
<i>Bact. solitarium</i> 22	0.06	0.06	0.08
<i>Bac. nitrificans</i> 39	0.06	0.20	0.22
<i>Bac. megatherium</i> 30	0.08	0.37	1.54
<i>Chromobact. flavum</i>	0.10	0.10	0.15*
<i>Bac. subtilis</i> ВКМ В-428	0.03	0.07	0.15
Контрольный опыт	Не обн.	Не обн.	Не обн.

Примечание: * 110 сут.

Таблица 6.7. Растворение тонкодисперсного золота продуктами бактериального метаболизма (время экспозиции – 20 сут) [12]

Вещество	Концентрация в растворе, мг Au/л
Альбумины (водорастворимые)	0.15
Проламины (спирторастворимые)	0.57
Глобулины (солерастворимые)	3.30
Протамины (щелочерастворимые)	2.17

6.3.5. Биогенное минералообразование

Биогенными называются минералы, которые формируются либо в самих организмах как продукты биохимических реакций, либо в окружающей организм среде в результате поглощения из нее тех или иных питательных веществ и выделения различных продуктов метаболизма. Главным источником биогенных минералов являются микробиологические процессы, однако доказательством их причастности к минералообразованию чаще всего служит схожесть морфологии минеральных выделений и микроорганизмов. Многие “биогенные” формы, образуемые самыми различными веществами в ходе абиотических процессов, очень похожи на те, которые встречаются в органическом мире, поэтому для аргументации биогенного минералогенеза требуется фиксация этого процесса в естественных условиях или его экспериментальное воспроизведение.

6.3.5.1. Микробиологическая трансформация минералов свинца в зоне окисления сульфидных месторождений

Сульфидные минералы в присутствии различных окислителей, например молекулярного кислорода, неустойчивы и окисляются с образованием более устойчивых в условиях земной поверхности оксидов, сульфатов, карбонатов и менее распространенных солей фосфорной, мышьяковой и других кислот. Один из видов автотрофных микроорганизмов – *Thiobacillus ferrooxidans* – обитает в сильноокислой среде и получает энергию, необходимую для существования, от реакции окисления сульфидной серы и закисного железа. Другой вид тионовых бактерий – *Thiobacillus thioparus* subsp. *antimoniticum* – обитает в нейтральной среде (рН = 6–8) и также способен окислять сульфидные минералы, включая антимонит.

В [11] было проведено экспериментальное моделирование окисления сульфидов свинца *Thiobacillus ferrooxidans* и *Thiobacillus thioparus* subsp. *antimoniticum*. По 5 г предварительно стерилизованного галенита фракции <0.25 мм помещалось в 100 мл среды Летена ((NH₄)₂SO₄ – 0.2 г/л, MgSO₄·7H₂O – 0.5 г/л, KCl – 0.05 г/л, K₂HPO₄ – 0.05 г/л) и термостатировалось при температуре 28°C в течение 5 недель. По истечении этого периода отмечалось значительное увеличение концентрации свинца в растворе при небольшом увеличении числа клеток (табл. 6.8). При постоянном перемешивании проб, которое усиливало аэрацию и ускоряло обменные процессы на границе минерал–раствор, происходило более интенсивное изменение галенита: через 16 суток наблюдалось его полное побеление (образование англезита PbSO₄) при снижении величины рН с 6.0±0.1 до 3.5–3.8. Также было экспериментально установлено, что бактериальному окислению подвержены различные сульфиды, содержащие свинец (буланжерит Pb₅Sb₄S₁₁, цинкениит Pb₆Sb₁₄S₂₇, джемсонит Pb₅FeSb₆S₁₄, геокронит Pb₅(Sb,As)₂S₈).

Нейтрализация кислых продуктов окисления сульфидов в присутствии растворенных карбонатов приводит к образованию церуссита PbCO₃ и основных карбонатов двухвалентного свинца, на которых процесс окисления, однако, не заканчивается и доходит до высших степеней окисления свинца: сурика Pb₃O₄ и платтнерита PbO₂. Повышение валентного состояния свинца происходит под действием перекиси водорода, которая образуется микроорганизмами, окисляющими органическое вещество. Этот процесс был воспроизведен авторами [11] в лабораторных условиях при использовании стерильного PbCO₃ и культуры *Arthrobacter siderocapsulatus* на мясопептонном бульоне. На 7-е сутки экспериментов белый PbCO₃ приобрел коричневую окраску и, по данным рентгенофазового анализа, в осадке присутствовал платтнерит.

Таблица 6.8. Изменение концентрации растворенного свинца и численности микроорганизмов при окислении галенита тионовыми бактериями [11]

Условия опыта	[Pb], мг/л		Кол-во клеток в 1 мл	
	начало опыта	конец опыта	начало опыта	конец опыта
PbS + среда + <i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	0.2	11.9	$9.6 \cdot 10^7$	$9.6 \cdot 10^7$
PbS + стерильная среда, pH = 3.5, контроль	0.2	0.8	0	0
PbS + среда + <i>Thiobacillus thioparus</i>	1.2	5.3	$1.2 \cdot 10^7$	$11 \cdot 10^7$
То же	1.2	8.3	$1.2 \cdot 10^7$	$16 \cdot 10^7$
PbS + стерильная среда, pH = 7.6, контроль	1.2	1.3	0	0

Микробиологическое окисление галенита и других свинецсодержащих сульфидов – не единственное направление микробиологической трансформации минералов свинца в зоне гипергенеза. Сульфатредуцирующие бактерии, используя энергию окисления органического вещества и молекулярного водорода сульфатами, генерируют сероводород, который восстанавливает окисленные соединения свинца вплоть до образования вторичных сульфидов. Изображенная на рис. 6.9 схема микробиологического преобразования соединений свинца в зонах окисления сульфидных месторождений наглядно показывает сосуществование противоположных путей трансформации в результате пространственной дифференциации окислительных и восстановительных условий.

6.3.5.2. Микробиологическое образование оксигидроксидов марганца (IV)

В главе 2 отмечалось, что растворимость оксигидроксидов марганца (IV) значительно превышает содержание марганца в водах Мирового океана и континентальных водоемов, и единственная возможность их образования из недосыщенных растворов связана с деятельностью живых организмов, способных концентрировать многие химические элементы. Кроме того, химическое образование оксигидроксидов марганца (IV) имеет кинетические ограничения, поскольку при pH < 8 растворы, содержащие Mn^{2+} , могут находиться без изменения в течение длительного времени.

В [29] были выполнены эксперименты по изучению кинетики микробиологического окисления Mn^{2+} в воде Цюрихского озера. В отфильтрованную озерную воду вводился раствор соли марганца (II) до концентрации, равной 7 мкМ. После этого в пробы приготовленной таким образом воды добавлялись разные объемы суспензии “марганцевых бактерий”, выделенных из воды озера. Через разное время пробы фильтровались через мембранный фильтр 0.45 мкм и в фильтрате определялась остаточная концентрация растворенного марганца. В качестве контроля использовались пробы воды, в которые суспензия “марганцевых бактерий” не вносилась.

Результаты экспериментов, представленные на рис. 6.10, свидетельствуют об определяющей роли микроорганизмов в переводе Mn^{2+} в нерастворимое состояние: в контрольном опыте его содержание в течение месяца оставалось неизменным, тогда как в присутствии бактерий наблюдалось снижение концентрации Mn^{2+} , скорость которого положительно коррелировалась с количеством введенных “марганцевых бактерий”.

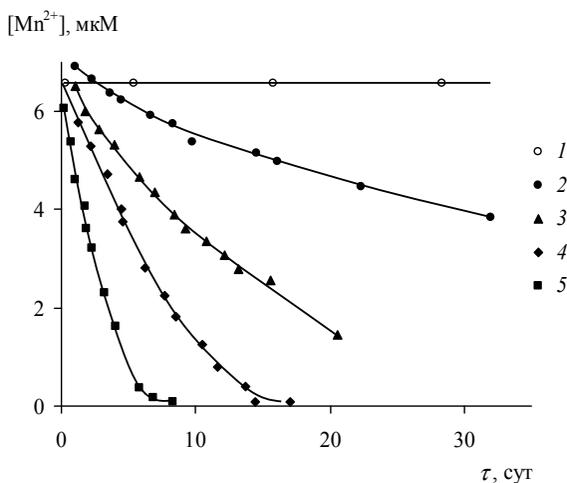


Рис. 6.10. Влияние “марганцевых бактерий” на скорость окисления Mn^{2+} в воде Цюрихского озера с $pH = 7.5$ [29]

Добавки суспензии “марганцевых бактерий”: 1 – 0 мл (контроль), 2 – 1 мл, 3 – 5 мл, 4 – 10 мл, 5 – 25 мл

Выводы работы [29] согласуются с результатами многих других исследований, в том числе экспериментов [32], в ходе которых была зафиксирована заметно меньшая скорость перехода растворенного мар-

ганца во взвешенное состояние в пробе воды из подводного гидротермального плюма с добавлением антисептика азида натрия (рис. 6.11).

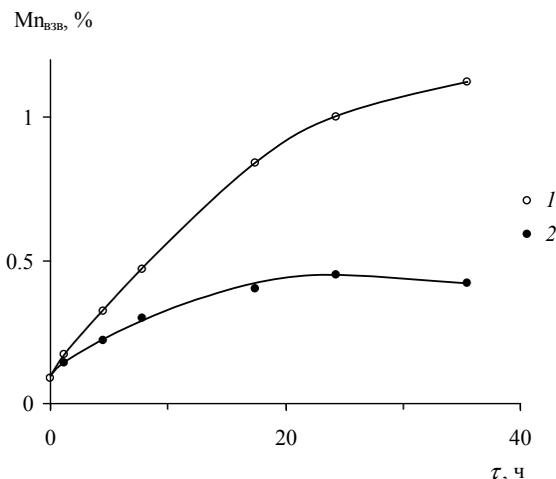


Рис. 6.11. Скорость окисления Mn^{2+} в воде подводного гидротермального плюма [32]

1 – без антисептика, 2 – с добавлением азида натрия

Механизм микробиологического окисления растворенного марганца (II) подробно изучался Г.А. Дубининой с соавторами [5–8], которые показали важную физиологическую функцию этого процесса. В экспериментах по окислению $MnCO_3$ в морской воде с $pH = 7.6-7.8$, содержащей 0.1–1 г/л гидратированного крахмала, было установлено, что присутствие железобактерий *Metallogenium personatum* и грибка *Mucellium steriliium* приводит к быстрому окислению $MnCO_3$ и образованию минералов четырехвалентного марганца: бузерита, асболан-бузерита и бернессита. В отсутствие микроорганизмов окисление $MnCO_3$ не наблюдалось в течение 80 суток [9].

В экспериментах [27] *Leptothrix discophora* быстро окисляла Mn^{2+} до оксидов, первоначальный состав которых соответствовал формуле $MnO_{1.66}$, через 30 суток изменялся до $MnO_{1.81}$, а через 90 суток, по данным рентгенофазового анализа, осадок имел хорошо выраженную кристаллическую структуру чистого диоксида марганца (IV). Можно предположить, что первоначально микроорганизмы окисляют Mn^{2+} до трехвалентного состояния, а затем в результате самопроизвольного процесса диспропорционирования возникают оксигидроксиды марганца с более высокой степенью окисления.

6.3.5.3. Микробиологическое формирование микрозонального профиля оксигидроксидов марганца (IV) и железа (III) в донных отложениях озер

В донных отложениях непосредственно вблизи границы раздела вода–дно часто наблюдается микрозональное строение: на самой поверхности осадка концентрируются оксигидроксиды марганца (IV) и железа (III), причем, когда в осадке много марганца, наверху образуется зона MnO_2 с *Metallogenium*, когда много железа – зона $Fe(OH)_3$ с *Siderococcus*. Исследования Б.В. Перфильева с сотрудниками на озерах Карелии [4, 15, 16] позволили установить ведущую роль микробиологических процессов в перераспределении марганца и железа в донных осадках, причем в лабораторных экспериментах удалось воспроизвести весь ход процесса формирования микрозонального профиля.

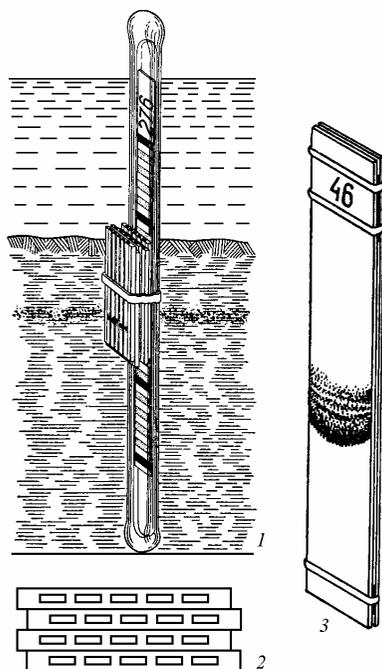


Рис. 6.12. Устройство пелоскопов [16]

1 – капиллярный пелоскоп в сосуде с илом в период формирования микрозоны *Metallogenium* (в каналах ячеек микрообрастания этого микроба); 2 – набор капиллярных ячеек в поперечном сечении (увеличено); 3 – целевой пелоскоп, извлеченный из ила (в целевом пространстве обрастания из *Metallogenium*)

Техника экспериментов в основных чертах сводилась к следующему. Тщательно перемешанный окисленный ил светло-коричневого цвета помещали в открытый стеклянный сосуд и заливали сверху придонной водой. После этого вели наблюдение за изменением цвета осадка, которое продолжалось 2–3 года. Вначале верхний слой осадка толщиной 3–5 мм приобретал более темный оттенок за счет образования оксидов марганца (IV) без массового развития *Metallogenium* или других окисляющих марганец (II) бактерий. Через 2–3 месяца у нижней границы окисленного горизонта осадка начинала образовываться черно-бурая или почти черная прослойка, которая постепенно нарастала снизу и по истечении двух–трех лет достигала глубины 8–10 мм при толщине 3–4 мм. Применение разработанных Б.П. Перфильевым пелоскопов (рис. 6.12) позволило установить развитие в этом горизонте обильной культуры *Metallogenium*. При этом нижележащий восстановленный осадок в течение эксперимента заметно светлел за счет выноса части марганца. Последовательные стадии формирования микроразнонального профиля изображены на рис. 6.13.

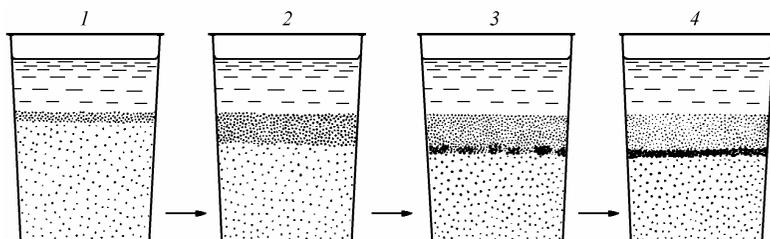


Рис. 6.13. Схема формирования микрозоны *Metallogenium* при образовании второго микроразнонального профиля [16]

1 – начало формирования микрозоны окисления за счет аутооксидации, 2 – утолщение окислительного горизонта вследствие проникновения кислорода воздуха в ил, 3 – начало образования микрозоны *Metallogenium* в нижней части окислительного горизонта, 4 – образование сплошной марганцево-железистой прослойки в результате окисляющей деятельности *Metallogenium*

6.3.6. Изучение биогеохимических процессов в водных экосистемах

Благодаря латеральным и вертикальным движениям водных масс, а также сильной изменчивости интенсивности биологических процессов во времени и пространстве, даже для небольших водоемов требуется огромный объем работ, чтобы получить достоверную информацию о динамике изменений физических и химических параметров водной толщи. Частично это затруднение удается обойти, применяя мезоэкосистемы –

устройства, выделяющие часть водоема, включая дно или без него, для которой латеральной неоднородностью водной среды можно пренебречь. Схемы наиболее распространенных типов мезокосмов приведены на рис. 6.14.

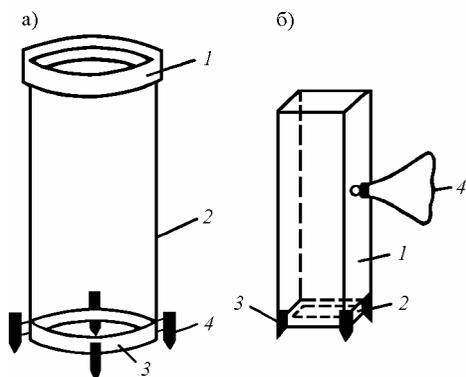


Рис. 6.14. Схема устройства мезокосмов мягкого (а) и жесткого (б) типов [13]

а) 1 – поплавок из пенопласта, 2 – полиэтиленовая пленка, 3 – металлическое основание, 4 – металлический штыв

б) 1 – корпус из оргстекла, 2 – металлическая полоса, 3 – металлический угольник, 4 – полиэтиленовый компенсационный мешок

Используя разные материалы, можно добиться резкого снижения интенсивности массообмена или полностью изолировать мезокосмы от окружающей водной толщи. При этом степень соответствия состояния водной среды внутри и вне мезокосмов достаточно сильно различается. Например, в мезокосме, выполненном из капронового газа, прозрачность воды через несколько суток примерно в 2 раза увеличивалась, тогда как динамика величины рН близко соответствовала таковой в озере (рис. 6.15), поскольку мелкие ячейки капрона резко снижают интенсивность динамического массообмена, но сохраняют возможность переноса веществ в результате молекулярной диффузии. В мезокосмах из полиэтилена наблюдалось еще большее увеличение прозрачности и резкое снижение рН. Наличие серии мезокосмов из материалов с различной проницаемостью позволяет так спланировать эксперимент, чтобы получить информацию о гидродинамических факторах функционирования водных экосистем.

Мезокосмы являются очень удобным инструментом для экспериментального изучения реакции водных экосистем на загрязнение. Один из примеров подобных исследований приведен на рис. 6.16. В мезокосм, установленный в небольшом озере поймы р. Дон, в течение 19 суток ежедневно вводился раствор соли меди в количестве, соответ-

ствующем увеличению ее концентрации на 29 мкг Cu^{2+} /л. На протяжении всего эксперимента прирост концентрации меди в растворе был значительно меньше расчетного значения, свидетельствуя о ее перераспределении между другими компонентами экосистемы: водной взвесью, макрофитами и донными отложениями. При этом содержание меди в макрофитах значительно увеличивалось, а в донных отложениях оставалось почти неизменным, что объясняется небольшой абсолютной массой добавок по сравнению с общим количеством меди в осадках. После прекращения внесения добавок в течение 15 суток наблюдалось линейное снижение концентраций меди в фильтрованной и нефильтованной воде с одинаковым углом наклона, что, с одной стороны, указывает на быстрое установление равновесия между растворенными и взвешенными формами, а с другой – на возможность определения по результатам подобных экспериментов периода релаксации экосистемы.

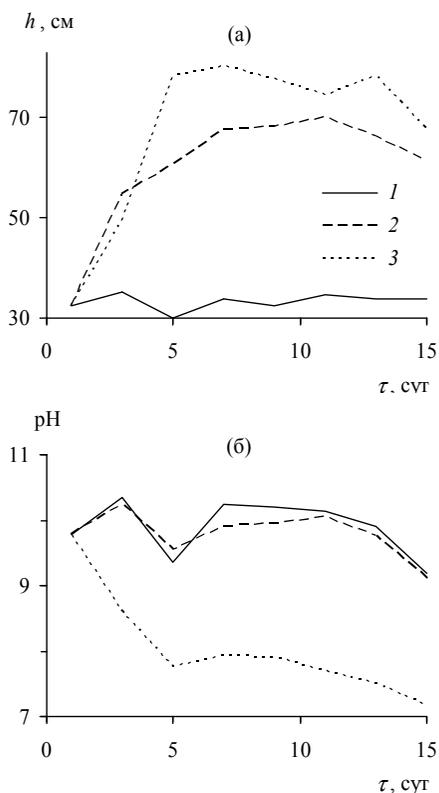


Рис. 6.15. Динамика прозрачности (а) и величины рН (б) воды в озере (1) и мезокосмах из капронового газа (2) и полиэтилена (3) [17]

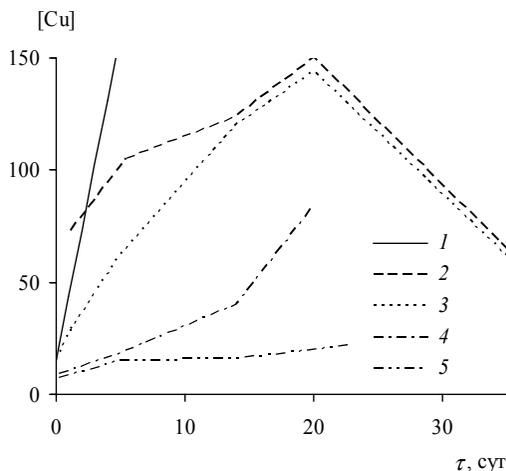


Рис. 6.16. Динамика содержания меди в компонентах водной экосистемы (мезокосма) [13]

1 — гипотетическое изменение концентрации растворенной меди, обусловленное ежесуточными добавками, мкг Cu/л; 2 и 3 — наблюдаемое изменение концентрации растворенной меди в нефiltroванных и фильтрованных пробах воды соответственно, мкг Cu/л; 4 и 5 — изменение содержания меди в макрофитах и донных отложениях, мкг Cu/г сухой массы

В экспериментах с мезокосмами [23], проводившимися на Новосибирском водохранилище, была установлена сложная, по крайней мере двухстадийная, кинетика выведения тяжелых металлов из водной толщи. В качестве примера на рис. 6.17 показана динамика снижения содержания цинка в двух мезокосмах, в одном из которых растворы солей тяжелых металлов вносились в необработанную воду, а в другом проводилось насыщение газообразной CO_2 путем барботирования всего столба воды. В обоих случаях динамика изменения концентраций была схожей для всех металлов и имела различия для двух интервалов времени: 35–188 и 211–397 ч. Возможно, следовало бы выделить еще и начальную стадию, соответствующую резкому снижению концентраций в первые сутки эксперимента, но для этого необходимо проводить более частые измерения. Скорость снижения концентраций на каждой из стадий соответствовала реакции первого порядка:

$$\frac{dC}{dt} = -kC. \quad (6.11)$$

Значения констант скорости выведения тяжелых металлов из воды мезокосмов в донные отложения для разных интервалов времени приведены в табл. 6.9.

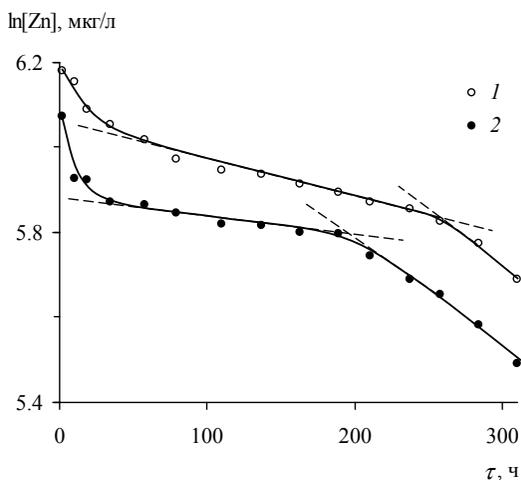


Рис. 6.17. Динамика концентрации растворенного цинка в воде двух мезокосмов [23]

1 – мезокосм I с необработанной водой; 2 – мезокосм II с водой, насыщенной газообразной CO_2

Таблица 6.9. Константы (k) скорости выведения тяжелых металлов из воды мезокосмов в донные отложения [23]

Металл	Мезокосм I		Мезокосм II	
	интервал времени, ч	k , час ⁻¹	интервал времени, ч	k , час ⁻¹
Cu	35–188	–0.00193	35–188	–0.00149
	211–307	–0.00220	211–307	–0.00161
Pb	35–211	–0.00303	35–188	–0.00200
	235–307	–0.01840	211–307	–0.00929
Zn	35–188	–0.00099	35–235	–0.00092
	188–307	–0.00200	235–307	–0.00248
Cd	35–188	–0.00099	35–188	–0.00114
	211–307	–0.00286	211–307	–0.00054

6.3.7. Экспериментальное определение токсичности растворенных веществ

С помощью экспериментальных методов можно проводить количественную оценку токсичности растворенных веществ, которая зависит от их физико-химического состояния (форм нахождения). Для многих ме-

таллов токсичность комплексных соединений значительно ниже активности свободных ионов, что позволяет использовать сильные комплексообразователи для устранения вредного воздействия непреднамеренных сбросов в аварийных ситуациях (классический пример – детоксикация цианидного загрязнения растворимыми солями меди или железа). Поскольку в природных водах лишь небольшая часть присутствующих комплексообразователей идентифицирована на уровне индивидуальных химических соединений, перспективным методом является экспериментальное изучение изменения функционирования водной биоты при разной степени закомплексованности загрязняющих веществ с лигандами, для которых надежно определены константы устойчивости комплексов.

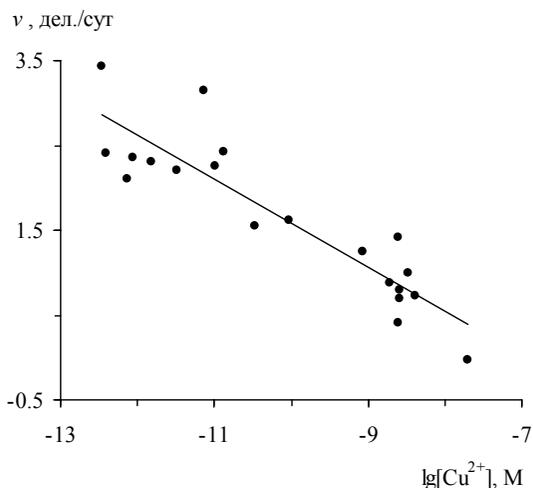


Рис. 6.18. Зависимость скорости размножения клеток водоросли *Chaetoceros socialis* (v) от концентрации свободных ионов Cu^{2+} в морской воде [30]

Наиболее простой прием, позволяющий быстро определять параметры связи между жизненными характеристиками организмов и физико-химическим состоянием загрязнителей, заключается в измерении скорости размножения или интенсивности метаболизма. Примером таких экспериментов служит работа [30], в которой было показано наличие четко выраженной связи между скоростью размножения клеток водоросли *Chaetoceros socialis* и концентрацией свободных ионов Cu^{2+} в морской воде (рис. 6.18). Аналогичная связь наблюдается для почвенных микроорганизмов (рис. 6.19).

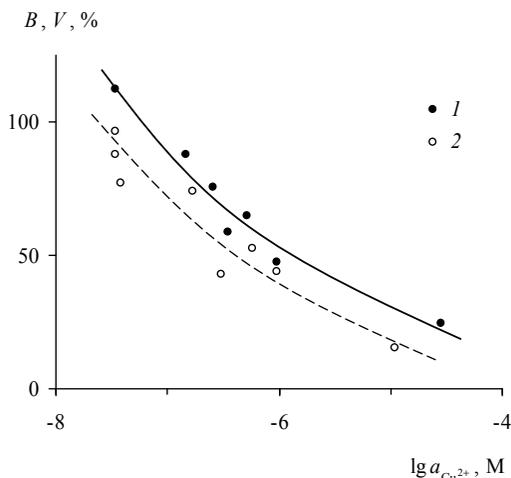


Рис. 6.19. Зависимость величины микрообной биомассы B (1) и интенсивности дыхания микроорганизмов V (2) в % относительно контроля от активности ионов Cu^{2+} в почвенном растворе [14]

6.3.8. Выделение летучих веществ растениями

Известно, что выделение растениями летучих органических веществ играет важную роль в круговороте углерода в биосфере. Менее изученными являются процессы биологического “испарения” других химических элементов. По данным натурных наблюдений [18], в транспирационной влаге в ощутимых количествах, сравнимых с концентрациями в атмосферных осадках, присутствуют как компоненты основного солевого состава, так и многие микроэлементы. Однако с методической точки зрения эти наблюдения не безукоризненны, поскольку листья растений могли контактировать с внутренней поверхностью пробоотборника. Более корректны в этом отношении эксперименты, проводящиеся в боксах с использованием радиотрассеров. Пример такого рода исследований приведен на рис. 6.20, где изображена схема постановки опытов по изучению летучести йода-131 из системы раствор–растение. Эксперименты показали (табл. 6.10), что растение (овес “Тигер”) примерно в 3 раза увеличивало испарение йода-131 по сравнению с контрольным образцом почвы.

Можно также использовать полностью изолированные боксы, помещая пробоприемник (поглотитель летучих веществ) внутрь. При этом, однако, значительно труднее получать количественную информацию, поскольку интенсивность процесса транспирации, как и других процес-

сов гетерогенного массопереноса, зависит от динамического состояния взаимодействующих сред (в данном случае воздушной среды).

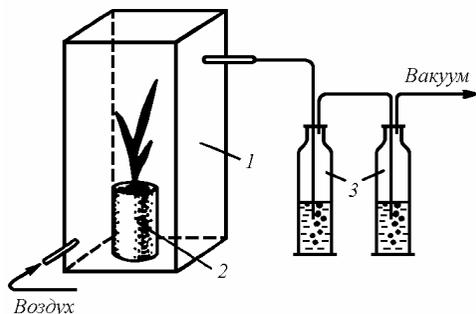


Рис. 6.20. Схема постановки опытов по изучению летучести йода-131 из системы раствор–растение [24]

1 – колпак из оргстекла, герметизированный внизу парафином; 2 – вегетационный сосуд; 3 – склянки с поглотителем (0,05 М раствор K_2CO_3)

Таблица 6.10. Испарение йода-131 овсом “Тиггер” [24]

Параметр	Опыт с овсом “Тиггер”	Контроль
Скорость выделения йода-131 из системы в газовую фазу, % исходной активности в сутки	0.0052	0.0016
в том числе растениями	0.0036	–
Скорость выделения йода-131 растениями в газовую фазу, % их активности в сутки	0.036	–

6.4. ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 6

1. Антипов-Каратаев И.Н., Цюрупа И.Г., Алферова В.А. Закономерности биохимического разложения альбита и мусковита // Кора выветривания. Вып. 7. М.: Наука, 1966. С. 53–88.
2. Баславская С.С., Кислякова Т.Е. Действие азота и фосфора на фотосинтез водоросли *Scenedesmus quadricauda* // Докл. АН СССР. 1954. Т. 48. № 4. С. 669–672.
3. Бикбулатова Е.М., Скопинцев Б.А., Бикбулатов Э.С. Изменение химического состава воды и взвесей при распаде органического вещества фитопланктона в анаэробных условиях // Микробиологические и химические процессы деструкции органического вещества в водоемах. Л.: Наука, 1979. С. 187–203.

4. *Габе Д.Р., Трошанов Э.П., Шерман Э.Э.* Образование марганцево-железистых прослоек в илу как биогенный процесс // Роль микроорганизмов в образовании железо-марганцевых озерных руд. М.-Л.: Наука, 1964. С. 95–117.
5. *Горленко В.М., Дубинина Г.А., Кузнецов С.И.* Экология водных микроорганизмов. М.: Наука, 1977. 288 с.
6. *Дубинина Г.А.* Механизм окисления двухвалентного железа и марганца железобактериями, развивающимися при нейтральной кислотности среды // Микробиология. 1978. Т. 47. № 4. С. 591–599.
7. *Дубинина Г.А.* О функциональном значении окисления двухвалентного железа и марганца у *Leptothrix Pseudochraceae* // Микробиология. 1978. Т. 47. № 5. С. 783–788.
8. *Дубинина Г.А., Балашова В.В.* Микроорганизмы, участвующие в круговороте железа и марганца, и их применение в гидрометаллургии // Биогеотехнология металлов. М.: ГКНТ СССР, 1985. С. 145–161.
9. *Дубинина Г.А., Григорьева Т.Н., Гориков А.И., Березовская В.В.* Биогенное образование асболан-бузерита и бузерита – I // Геология океанов и морей. Т. 4. М.: Изд-во ИО АН СССР, 1990. С. 144–145.
10. *Ковальский В.В.* Геохимическая экология. М.: Наука, 1974. 299 с.
11. *Ляликowa Н.Н., Ермилова Л.П.* О роли микроорганизмов в превращениях свинцовых минералов в зоне гипергенеза // Геология рудных месторождений. 1986. Т. 28. № 3. С. 107–112.
12. *Минеев Г.Г.* Участие организмов в геохимическом цикле миграции и концентрировании золота // Геохимия. 1976. № 4. С. 577–582.
13. *Никаноров А.М.* Научные основы мониторинга качества вод. СПб.: Гидрометеиздат, 2005. 576 с.
14. *Пампура Т.В., Благодатская Е.В., Мякишина Т.Н.* Активность меди и состояние микробного сообщества в почве в районе Мончегорского медно-никелевого комбината (Кольский полуостров) // Материалы II Междунарoдн. научн. конф. “Современные проблемы загрязнения почв”. Т. 1. М.: Изд-во МГУ, 2007. С. 408–411.
15. *Перфильев Б.В.* Микрозональное строение иловых озерных отложений и методы его исследования. Л.: Наука, 1972. 215 с.
16. *Перфильев Б.В., Габе Д.Р.* Изучение методом микробного пейзажа бактерий, накапливающих марганец и железо в донных отложениях // Роль микроорганизмов в образовании железо-марганцевых озерных руд. М.-Л.: Наука, 1964. С. 16–53.
17. *Погожев П.И., Герасимова Т.Н.* Исследование условий обитания зоопланктона эвтрофного озера в мезокосмах с различной проницаемостью стенок // Водные ресурсы. 1997. Т. 24. № 2. С. 218–223.

18. *Савенко В.С.* Природные и антропогенные источники загрязнения атмосферы // Итоги науки и техники. Серия Охрана природы и воспроизводство природных ресурсов. Т. 31. М.: ВИНТИ, 1991. 204 с.
19. *Савенко В.С.* Термодинамика водных экосистем: принцип лимитирующих компонентов Либиха // Докл. Акад. наук. 1999. Т. 365. № 1. С. 101–103.
20. *Савенко В.С., Савенко А.В.* Геохимия фосфора в глобальном гидрологическом цикле. М.: ГЕОС, 2007. 248 с.
21. *Сапожников В.В., Пастернак А.Ф.* Исследование разложения фекальных пеллет при имитации их погружения в водной толще // Океанология. 1988. Т. 38. № 2. С. 316–321.
22. *Скопинцев Б.А., Бикбулатов Э.С., Бикбулатова Е.М., Мельникова Н.И.* Изменение химического состава воды и взвесей при распаде органического вещества фитопланктона в аэробных условиях // Микробиологические и химические процессы деструкции органического вещества в водоемах. Л.: Наука, 1979. С. 159–186.
23. *Смоляков Б.С., Бортникова С.Б., Жигула М.В. и др.* Оценка последствий комплексного загрязнения пресного водоема солями металлов с помощью мезокосмов // Водные ресурсы. 2004. Т. 31. № 3. С. 365–374.
24. *Тюрюканов А.Н., Снакин В.В.* Об изучении скорости биогенного круговорота химических элементов в биогеоценозах // Биосфера и почвы. М.: Наука, 1978. С. 5–20.
25. *Фаулер С.У., Бенайен Ж.* Влияние факторов окружающей среды на поток селена через морские организмы // Взаимодействие между водой и живым веществом. М.: Наука, 1979. С. 118–128.
26. *Цюрупа И.Г.* Роль микроорганизмов в выветривании алюмосиликатов и образовании подвижных легкомигрирующих соединений // Кора выветривания. Вып. 13. М.: Наука, 1973. С. 3–38.
27. *Adams L.F., Ghiorse W.C.* Oxidation state of Mn in the Mn oxide produced by *Leptothrix discophora* SS-1 // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1988. V. 52. № 8. P. 2073–2076.
28. *Bruland K.W.* Trace elements in seawater // Chemical Oceanography. V. 8. L.: Acad. Press, 1983. P. 157–220.
29. *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.
30. *Jacson G.A., Morgan J.J.* Trace metal-chelator interactions and phytoplankton growth in seawater media: Theoretical analysis and comparison with reported observations // Limnol. and Oceanogr. 1978. V. 23. № 2. P. 268–282.

31. *Knauer G.A., Martin J.H.* Trace elements and primary production: Problems, effects and solutions // Trace Metals in Sea Water. Proc. NATO Adv. Res. Inst. Erice, March 30 – April 3, 1981. N.Y.-L., 1983. P. 825–840.
32. *Mandernack K.W., Tebo B.M.* Manganese scavenging and oxidation at hydrothermal vents and in vent plumes // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1993. V. 57. № 16. P. 3907–3923.
33. *Nozaki Y.* Trace elements in sea water: Their mean concentrations and North Pacific profiles // *Geochemistry (Japan).* 1992. V. 26. № 1. P. 25–39.
34. *Quinby-Hant M.S., Turekian K.K.* Distribution of elements in sea water // *EOS. Trans. Amer. Geophys. Union.* 1983. V. 64. № 14. P. 130–131.
35. *Sunda W.G., Huntsman S.A.* Interrelated influence of iron, light and cell size on marine phytoplankton growth // *Nature.* 1997. V. 390. № 6658. P. 389–392.

Глава 7

ПРОЦЕССЫ МАССОПЕРЕНОСА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ВОДА–ВОЗДУХ

Процессы переноса химических элементов через границу раздела вода–воздух осуществляются как в форме переноса отдельных атомов и молекул (молекулярно-дисперсный массоперенос), так и в виде переноса более или менее крупных агрегатов вещества, состоящих из 10^9 – 10^{13} молекул (коллоидно-дисперсный и конвективно-турбулентный массоперенос). К молекулярно-дисперсному массопереносу относятся процессы газообмена между атмосферой и поверхностными водами гидросферы, а также малоизученное, но очень интересное с физико-химической точки зрения явление физического испарения растворенных солей, в частности сильных электролитов. Наиболее важное проявление коллоидно-дисперсного массопереноса – капельный унос, или процесс образования водных аэрозолей при разрушении воздушных пузырьков на водной поверхности. Все эти процессы играют важную роль в климатическом круговороте веществ.

7.1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Условием химического равновесия гетерогенной системы является равенство химических потенциалов компонентов во всех фазах. Равновесное распределение какого-либо компонента i между жидкой и газовой фазами ($i_{\text{раствор}} = i_{\text{газ}}$) определяется величиной константы Генри (K_{Γ}):

$$K_{\Gamma(i)} = \frac{a_i}{P_i} = \frac{[i]f_i}{P_i}, \quad (7.1)$$

где a_i , $[i]$ и f_i – активность, концентрация и коэффициент активности компонента i в растворе; P_i – парциальное давление i в газовой фазе.

В гетерогенной системе вода–воздух, помимо компонента i , в газовой фазе всегда присутствуют пары воды. Если $K_{\Gamma(i)} \gg 1$, то при известных значениях парциальных давлений обоих компонентов можно рассчитать концентрацию i (моль/л) в конденсате паров воды:

$$[i]_{\text{конд}} \approx 55.51 \frac{P_i}{P_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (7.2)$$

Традиционно считается, что сильные электролиты, к которым относятся, например, компоненты основного солевого состава морской во-

ды, обладают ничтожными давлениями паров, благодаря чему их содержание в конденсатах должно быть значительно ниже пределов обнаружения современными аналитическими методами. Однако ряд экспериментальных исследований [2, 10, 26] указывает на вероятность значительно большей летучести сильных электролитов из водных растворов, что объясняется образованием в газовой фазе гидратированных электронейтральных молекул [13].

Согласно классической двухслойной пленочной теории Льюиса–Уитмена, в газовой и водной фазах вблизи их непосредственного соприкосновения существуют ламинарные слои, в пределах которых перенос веществ происходит исключительно путем молекулярной диффузии (рис. 7.1). Толщина ламинарных слоев воздушной и водной фаз (δ^a и δ^w соответственно) составляет 10–1000 мкм. На большем удалении от границы раздела вода–воздух массоперенос осуществляется в соответствии с механизмом турбулентной диффузии.

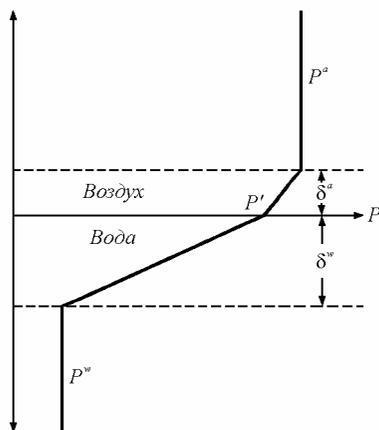


Рис. 7.1. Схема вертикального профиля парциального давления газа (P) на границе раздела вода–воздух (пленочная модель) [15]

δ – толщина пограничных ламинарных слоев, индексы “ a ” и “ w ” соответствуют воздушной и водной фазам

Движущей силой молекулярно-дисперсного газообмена является разность парциальных давлений газа в воздухе (P_i^a) и воде (P_i^w), что отражено в эмпирических уравнениях для описания экспериментальных данных по определению потока газа через границу раздела фаз:

$$J_i = -\alpha_i(P_i^a - P_i^w), \quad (7.3)$$

где J_i – поток газа i из водной среды в воздух, моль/см²·с; α_i – коэффициент эвазии, моль/см²·с·атм. Часто вместо коэффициента эвазии ис-

пользуют скорость газообмена V_i (см/с), которая связана с ним соотношением

$$V_i = 1000 \frac{\alpha_i}{K_{r(i)}}, \quad (7.4)$$

где $K_{r(i)}$ – константа Генри, моль/л·атм. Более строгое рассмотрение, учитывающее пропорциональность потоков градиентам парциального давления, приводит к уравнению молекулярно-диффузионного газообмена:

$$J_i = -\frac{k_1 k_2}{k_1 + k_2} (P_i^a - P_i^w), \quad (7.5)$$

где $k_1 = D_i^a / (RT\delta^a)$; $k_2 = 0.001 D_i^w K_{r(i)} / \delta^w$; D_i^a и D_i^w – коэффициенты молекулярной диффузии газа i в воздухе и воде, см²/с; R – газовая постоянная; T – температура, °К.

Коэффициенты диффузии газов в воздухе примерно в 10^4 раз превышают соответствующие коэффициенты в воде, а толщина ламинарного слоя воздуха меньше толщины ламинарного слоя воды всего в 2–3 раза. Поэтому только для очень хорошо растворимых газов, имеющих константу Генри $>10^3$, коэффициент k_2 оказывается больше, чем k_1 . Для большинства газов, включая такой хорошо растворимый газ, как SO_2 , выполняется условие $k_2 \ll k_1$, с учетом которого уравнение (7.5) упрощается:

$$J_i = -0.001 \frac{D_i^w K_{r(i)}}{\delta^w} (P_i^a - P_i^w). \quad (7.6)$$

Уравнение (7.6) отражает то обстоятельство, что для большей части газообразных компонентов лимитирующей стадией газообмена является молекулярная диффузия через водный ламинарный слой.

Экспериментальные исследования физического состояния границы раздела вода–воздух позволили установить существование свободной и вынужденной микроконвекции, благодаря которой происходит периодическое обновление водной поверхности. В рамках этой модели скорость газообмена описывается уравнением [16]:

$$J_i = -0.002 K_{r(i)} (P_i^a - P_i^w) \sqrt{\frac{D_i^w}{\pi \tau}}, \quad (7.7)$$

где τ – промежуток времени между двумя последовательными актами отрыва термиков (обновления) в данной точке водной поверхности. Свободная конвекция, обусловленная охлаждением водной поверхности при испарении воды, не зависит от скорости ветра, тогда как вынужденная конвекция не проявляется при скорости ветра $U_{10} < 4\text{--}5$ м/с. В случае

одновременного действия свободной и вынужденной конвекции эффективное время жизни водной поверхности ($\tau_{\text{эф}}$) равно

$$\tau_{\text{эф}} = \frac{\tau_c \tau_b}{\tau_c + \tau_b}, \quad (7.8)$$

где τ_c и τ_b – периоды обновления термиком при свободной и вынужденной конвекции. При среднем для Мирового океана значении дефицита влажности 7 гПа величина $\tau_{\text{эф}}$ слабо зависит от скорости ветра при $U_{10} < 5$ м/с и резко снижается при $U_{10} > 5$ м/с (табл. 7.1). Соответственно при $U_{10} > 5$ м/с резко возрастает скорость газообмена.

Таблица 7.1. Зависимость эффективного времени жизни водной поверхности ($\tau_{\text{эф}}$) и скорости газообмена (V) от скорости ветра (U_{10}) [15]

U_{10} , м/с	$\tau_{\text{эф}}$, с	$V \cdot 10^4$, см/с
0.1	300	2.9
0.5	134	4.4
1	95	5.2
2	67	6.2
4	47	7.4
6	11.3	15
8	2.54	32
10	0.86	54
15	0.16	126
20	0.05	226

Из сравнения (7.6) и (7.7) следует связь между основными параметрами пленочной теории газообмена и теории обновляющейся поверхности:

$$\delta^w = \sqrt{\frac{\pi \tau D_i^w}{4}}. \quad (7.9)$$

При изучении процессов газообмена на границе раздела вода–воздух обработку экспериментальных данных можно производить в соответствии с любой из указанных теорий, поскольку имеется связывающее их уравнение (7.9).

При обрушении волн образуется гетерогенная водно-воздушная среда, хорошо известная под названием “белые барашки”. Пузырьки воздуха вследствие значительно меньшей плотности поднимаются к водной поверхности, и в течение всего времени подъема между ними и вмещающей водой происходит выравнивание химических потенциалов (парциальных давлений) газов. Простейшая модель образования и разрушения “белых барашков” позволяет оценить относительный вклад пузырь-

кового газообмена, который сопоставим с молекулярно-диффузионным газообменом через водную поверхность только при скорости ветра свыше 16 м/с [16].

При разрушении пузырьков воздуха на водной поверхности генерируется большое число мелких (пленочных) капелек раствора размером от 0.25 до 2 мкм и 4–5 более крупных (>2 мкм) “реактивных” капель (рис. 7.2). Разрушение пузырьков осуществляется в условиях чрезвычайно больших градиентов физических параметров. Например, при толщине водной пленки купола пузырька 2 мкм скорость расширения отверстия составляет 850 см/с, а при толщине пленки 0.2 мкм – 2720 см/с. Реактивные капли приобретают ускорение, равное $\sim 10^3$ g при диаметре пузырька 1.7 мм и достигающее 10^6 g при диаметре пузырька порядка 10 мкм. Образование водных аэрозолей при разрушении воздушных пузырьков (капельный унос) сопровождается фракционированием химических компонентов [18, 20, 30], в результате чего состав аэрозолей отличается от состава исходного раствора. В пленочных и реактивных каплях фракционирование, по-видимому, протекает в противоположных направлениях [15], однако более определенные выводы сделать сложно, поскольку попытки создать теорию химического фракционирования при капельном уносе пока не привели к значительным успехам.

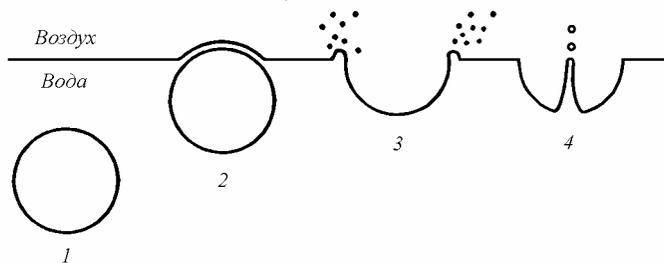


Рис. 7.2. Схема образования аэрозолей при разрушении воздушных пузырьков на водной поверхности [15]

1 – подъем воздушного пузырька к поверхности, 2 – образование тонкой поверхностной пленки, 3 – разрыв поверхностной пленки и образование пленочных капелек, 4 – выброс капиллярного столбика жидкости и реактивных капелек

Для количественной характеристики фракционирования обычно используют коэффициент накопления

$$K_{n(i)} = \frac{C_{i(\text{аэрозоль})}}{C_{i(\text{морская вода})}} \quad (7.10)$$

и коэффициент фракционирования

$$K_{\Phi(i,j)} = \frac{(C_i / C_j)_{\text{аэрозоль}}}{(C_i / C_j)_{\text{морская вода}}}, \quad (7.11)$$

где C – концентрация, j – элемент сравнения.

Результаты натуральных наблюдений показывают, что содержание многих микроэлементов в океанских аэрозолях в десятки и тысячи раз выше, чем в морской воде, причем этот эффект не может быть обусловлен фракционированием в момент разрушения пузырьков воздуха. Для объяснения высоких коэффициентов накопления микроэлементов в океанских аэрозолях В.С. Савенко [14] была предложена флотационная теория фракционирования, согласно которой при подъеме к поверхности воздушные пузырьки путем адгезии захватывают гидрофобное растворенное органическое вещество (РОВ) и частички водной взвеси вместе с содержащимися в них микроэлементами. При известных величинах коэффициентов накопления РОВ и взвешенных веществ в аэрозолях ($K_{\text{н(РОВ)}}$ и $K_{\text{н(взвесь)}}$), а также наличии сведений о долях микроэлементов i , связанных с этими компонентами в морской воде ($\alpha_{i(\text{РОВ})}$ и $\alpha_{i(\text{взвесь})}$), можно рассчитать коэффициенты накопления элементов в продуктах капельного уноса:

$$K_{\text{н}(i)} = 1 + \alpha_{i(\text{РОВ})}(K_{\text{н(РОВ)}} - 1) + \alpha_{i(\text{взвесь})}(K_{\text{н(взвесь)}} - 1). \quad (7.12)$$

Для микроэлементов, основная часть которых присутствует в морской воде в форме взвесей и органических комплексов, флотация может приводить к очень высоким коэффициентам накопления в капельном уносе, соответствующим значениям, наблюдаемым в природе.

7.2. МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ МАССОПЕРЕНОСА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ВОДА–ВОЗДУХ

В силу небольшой толщины физической границы раздела вода–воздух (меньше нескольких мкм), процессы массопереноса протекают при высоких градиентах физических и химических параметров и относятся по термодинамической классификации к процессам, идущим “вдали от равновесия”. В условиях сильной неравновесности экспериментальное моделирование химических процессов, в том числе массопереноса, представляет собой чрезвычайно сложную задачу, поскольку трудно найти критерии подобия, позволяющие корректно использовать результаты лабораторных опытов для изучения природных процессов. Тем не менее многие из полученных результатов помогают существен-

но углубить представления о факторах и особенно физико-химических механизмах процессов на границе раздела вода–воздух.

При экспериментальном изучении физического испарения нелетучих веществ используются, главным образом, два типа конденсационных установок: закрытые и проточные. К первым относятся роторные испарители и любые закрытые сосуды, в которых конденсация паров происходит на внутренней поверхности (рис. 7.3). В проточных установках над раствором пропускается воздух или какой-либо газ со значительным дефицитом влажности (обычно полностью обезвоженный) и конденсация осуществляется на выходе из реакционного сосуда (рис. 7.4).

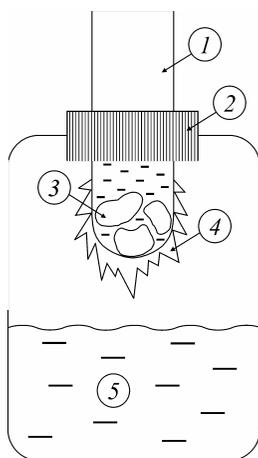


Рис. 7.3. Схема конденсационной установки закрытого типа для изучения физического испарения нелетучих веществ

1 – емкость для хладогенного вещества, 2 – пробка, 3 – хладогенное вещество (смесь ацетона с твердой углекислотой, жидкий азот), 4 – конденсат испарившейся влаги, 5 – раствор

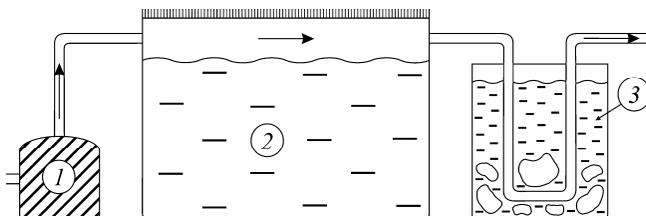


Рис. 7.4. Схема проточной конденсационной установки для изучения физического испарения нелетучих веществ

1 – микрокомпрессор, 2 – раствор, 3 – криогенная ловушка

Основные затруднения, с которыми приходится сталкиваться, связаны, во-первых, с необходимостью определения чрезвычайно низких концентраций, а, во-вторых, с возможностью поступления в пробоприемник веществ в результате поверхностной диффузии (по стенкам экспериментального сосуда). Лучшим решением первой проблемы является использование радиоактивных индикаторов, позволяющих не только фиксировать следовые количества веществ, но и повышать точность определений за счет увеличения продолжительности измерений радиоактивности. Вторая проблема не имеет достаточно надежных решений. Самое простое, что можно сделать, – это увеличить расстояние от испаряемого раствора до пробоприемника и уменьшить продолжительность опыта. Для сильных электролитов теоретически можно предотвратить загрязнение, обусловленное поверхностной диффузией, вставив в реактор перед пробоприемником кольцо из ионообменного материала, однако такой прием, насколько нам известно, еще не применялся.

При изучении процессов газообмена используются различные установки: от простейших открытых сосудов, снабженных встроенными датчиками (рис. 7.5), до многометровых аэрогидродинамических бассейнов (рис. 7.6). В последнем случае экспериментальное изучение молекулярно-дисперсного газообмена удастся проводить при максимальном приближении к природным условиям. Для пузырькового газообмена механическая генерация волн не позволяет добиться такого же результата в силу существенного различия параметров волнения в естественных водоемах и экспериментальном бассейне. Поэтому необходимо изыскивать аргументированные способы перенесения опытных данных на природные условия.

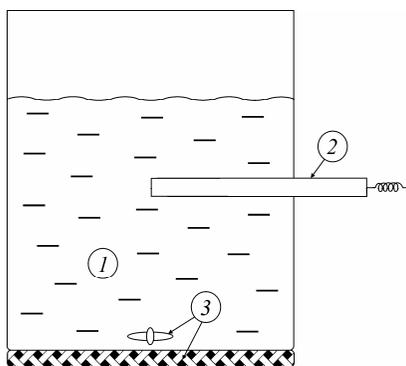


Рис. 7.5. Схема установки открытого типа для экспериментального изучения молекулярно-дисперсного газообмена через границу раздела вода–воздух
 1 – вода, 2 – датчик концентрации газа, 3 – магнитная мешалка

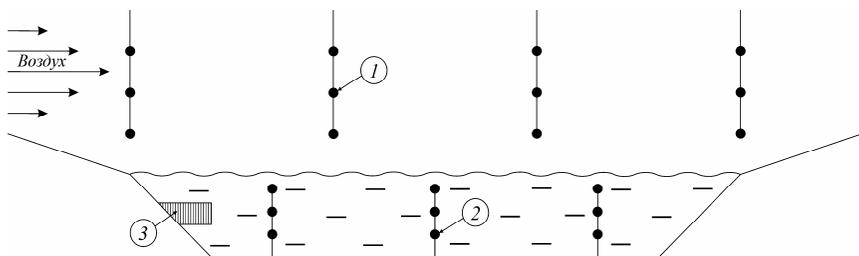


Рис. 7.6. Схема аэрогидродинамического бассейна, предназначенного для экспериментального изучения газообмена через границу раздела вода–воздух
 1 – датчики параметров воздуха, 2 – датчики параметров воды, 3 – волногенератор

Экспериментальное моделирование капельного уноса также проводится на установках разного типа и различной сложности. Самый простой способ заключается в сборе выбрасываемых в воздух капелек раствора на гидрофильную стеклянную пластину, помещаемую на меньшее расстояние от поверхности воды, чем высота подъема капель. При этом, однако, накапливаются преимущественно реактивные капли, тогда как пленочные капли захватываются с меньшей эффективностью.

Генерация пузырьков обычно осуществляется с помощью пористого фильтра, через который микрокомпрессором подается предварительно очищенный воздух. При таком способе одновременно образуется множество пузырьков, что соответствует природным условиям, но затрудняет выяснение тонких физико-химических эффектов, связанных с подъемом пузырьков через водную среду. Для медленной генерации отдельных пузырьков В.Я. Хентов [18] использовал систему из двух последовательно соединенных бутылей, имевших по два отвода. В первую бутылку наливалась вода, которая медленно, по каплям поступала во вторую бутылку и вытесняла находившийся в ней воздух, поступавший затем по второму отводу в реактор и образывавший там пузырьки.

Более совершенными являются установки, известные под названием “микроокеан” (рис. 7.7), в которых предусмотрен либо фракционный отбор аэрозолей разного размера с помощью каскадного импактора Андерсена, либо интегральный сбор всех образующихся аэрозолей при прохождении воздуха через многослойные фильтры. Иногда после фильтров ставится криогенная ловушка для захвата наиболее мелких аэрозолей и конденсирующихся паров летучих веществ.

Следует отметить одно важное обстоятельство, существенно влияющее на степень соответствия результатов экспериментов процессам генерации водных аэрозолей в природе. В естественных условиях масса генерируемых водных аэрозолей составляет ничтожную величину от

массы воды, находящейся в океанах, морях или даже самых мелких озерах, которая к тому же постоянно обновляется. Поэтому капельный унос никак не влияет на состав исходной воды. Любые экспериментальные установки, предназначенные для моделирования капельного уноса, имеют ограниченный объем и, если некоторые из присутствующих в воде компонентов обладают ярко выраженными поверхностно-активными свойствами или (и) хорошо флотируются, то с течением времени, часто весьма непродолжительного, их содержание за счет выноса с аэрозолями снижается, и условия протекания процесса заметным образом меняются. Одновременно изменяются параметры, характеризующие химическое фракционирование в процессе капельного уноса (см., например, [29]). Чтобы устранить отмеченное различие условий генерации водных аэрозолей в природе и лаборатории, в экспериментальных исследованиях необходимо либо ограничиться самыми первыми порциями водных аэрозолей, образованными еще при несильно изменившемся составе исходного раствора, либо использовать проточную систему постоянного обновления воды в реакторе. Наиболее репрезентативные данные могут быть получены в натуральных экспериментах, в которых генерация пузырьков и улавливание аэрозолей производится непосредственно в море (рис. 7.8).

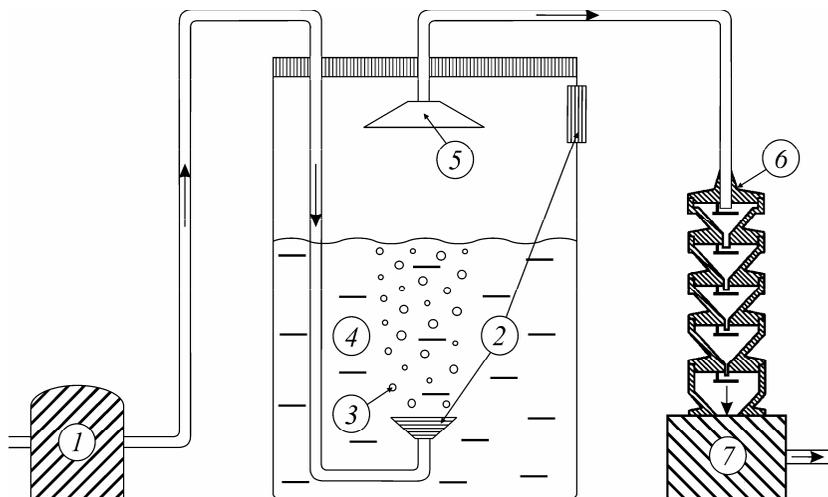


Рис. 7.7. Схема установки “микроокеан”, используемой для экспериментального изучения капельного уноса

1 – микрокомпрессор, 2 – керамические фильтры, 3 – пузырьки воздуха, 4 – морская вода, 5 – заборник воздуха с аэрозолями, 6 – импактор, 7 – вакуумный насос

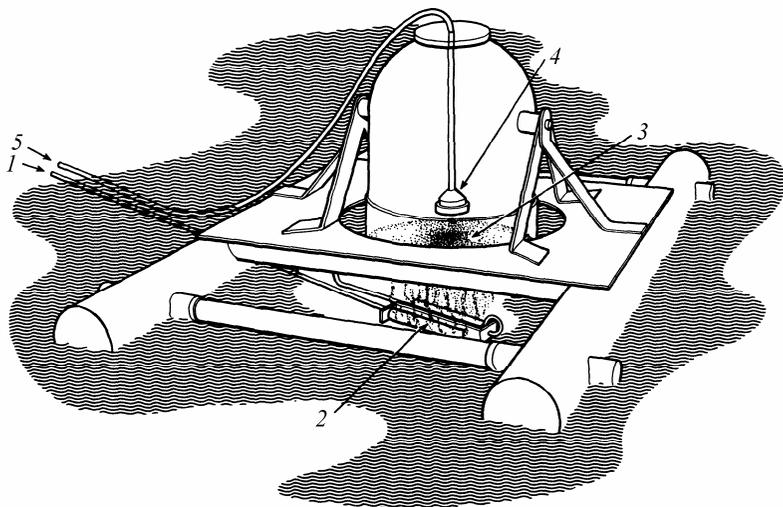


Рис. 7.8. Схема натурального эксперимента по моделированию процесса образования морских аэрозолей [33]

1 – шланг подачи воздуха, 2 – пористый керамический фильтр для генерации воздушных пузырьков, 3 – воздушные пузырьки, 4 – фильтр-коллектор аэрозолей, 5 – шланг вакуумного насоса

7.3. ПРИМЕРЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ МАССОПЕРЕНОСА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ВОДА–ВОЗДУХ

7.3.1. Скорость газообмена между водоемами и атмосферой

Величины парциальных давлений газов в водной толще и атмосферном воздухе задаются протекающими там геохимическими и биогеохимическими процессами. Поэтому задачей экспериментальных исследований является нахождение количественных параметров связей скорости газообмена с физическими факторами, определяющими ее величину.

Экспериментальное изучение газообмена имеет более чем столетнюю историю (обзор ранних исследований приведен в работах Г.Ю. Верещагина [6] и Д.Хатчинсона [17]). Было установлено, что в спокойной воде газообмен происходит весьма медленно, но резко усиливается при механическом перемешивании. Так, в опытах Батлера и Косте (1923) эвазия O_2 из спокойной воды, насыщенной чистым кислородом, не была замечена в течение 4 часов, тогда как при механическом перемешивании раствора потери O_2 за это время составили около 60%. В экспери-

ментах Эдени (1905) было показано, что в морской воде инвазия O_2 протекает интенсивнее, чем в пресной. Эдени и Беккер (1918–1920) обнаружили, что на скорость газообмена оказывает влияние влажность воздуха: при сухом воздухе скорость газообмена почти в 3 раза превышала таковую при 100%-ной влажности. Эти наблюдения подтверждают правомерность исходных положений теории конвективно-диффузионного газообмена [12, 16].

Используемые в лабораторных экспериментах растворы, в том числе вода, взятая непосредственно из водоема, по ряду характеристик не полностью соответствуют природной воде из-за различий в условиях развития гидробионтов, особенно микроорганизмов, способных сильно влиять на концентрацию биологически активных газов. Это затруднение пытались обойти путем применения специальных плавающих боксов, помещавшихся на поверхности моря открытой частью вниз, через которые прокачивали воздух и измеряли парциальное давление CO_2 на входе и выходе. При объеме боксов около 100 л и скорости прокачки воздуха 2–20 л/мин скорость газообмена CO_2 составила $(75–150) \cdot 10^{-4}$ см/с, величины коэффициента инвазии – 0.92–1.94 мг/см²·мин·атм [32, 35]. Это значительно превышает данные экспериментов [9], проводившихся в небольших открытых сосудах в отсутствие ветрового обдува, в ходе которых были получены значения коэффициентов инвазии и эвазии, равные соответственно 0.107 и 0.051 мг/см²·мин·атм. При линейной скорости прокачки воздуха в боксах ~1 см/мин трудно ожидать существенного ветрового возмущения водной поверхности, поэтому отмеченные расхождения, скорее всего, связаны с неадекватностью искусственной и природной морской воды. Влияние на скорость обмена биологически активных газов ничтожных примесей ферментов подтверждают результаты работы [19], показавшие 20-кратное ускорение поглощения CO_2 из воздуха в присутствии карбоангидразы. Вероятно, ферменты действуют на газообмен опосредствованно через изменение активности метаболизма микроорганизмов. Наряду с этим не исключена возможность того, что в использовавшихся в [9] небольших сосудах и 100-литовых боксах, находившихся на поверхности моря в условиях волнения, пусть даже слабого, имелись различия гидродинамических характеристик водной среды, оказывающие заметное влияние на интенсивность газообмена.

Главным фактором, определяющим скорость газообмена, является скорость ветра. Экспериментальное изучение связи этих параметров проводилось в аэрогидродинамических бассейнах, которые в ряде работ были снабжены устройствами для генерации волн. Измеренные значения скорости ветра пересчитывались на стандартную высоту 10 м. Опыты [28] в небольшом бассейне размерами $1.0 \times 0.5 \times 0.5$ м показали,

что скорость газообмена пропорциональна квадрату скорости ветра. Однако данная зависимость может быть артефактом, поскольку при переходе к вынужденной конвекции происходит резкое усиление скорости газообмена и участок вблизи точки перехода формально соответствует квадратичной функции. В других экспериментальных работах, в том числе [21], где использовался бассейн больших размеров ($11.5 \times 1.0 \times 0.5$ м), было установлено наличие линейной связи между скоростью газообмена и скоростью ветра после превышения последней критического значения, при котором начинается вынужденная конвекция (рис. 7.9).

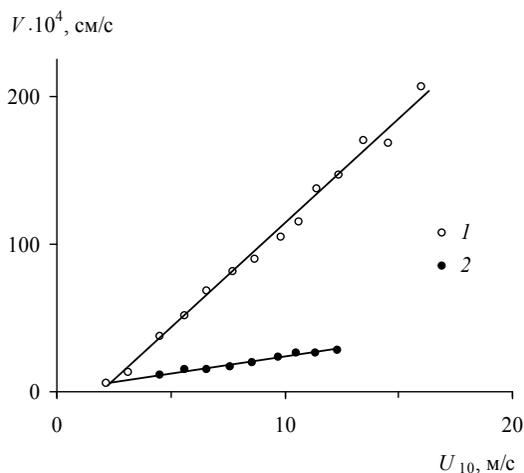


Рис. 7.9. Зависимость скорости газообмена CO_2 (V) от скорости ветра (U_{10}) по данным экспериментов [21]

1 – в отсутствие поверхностно-активного вещества (олеинового спирта), 2 – при наличии мономолекулярной пленки олеинового спирта

Н.З. Ариель с соавторами [3] обобщили данные различных экспериментальных исследований с применением метода скользящего осреднения и получили показанную на рис. 7.10 зависимость V_i от U_{10} , которая удовлетворительно согласуется с теорией конвективно-диффузионного газообмена.

Присутствие поверхностно-активных веществ приводит к снижению скорости газообмена благодаря двум основным факторам: значительно меньшей по сравнению с водой растворимости газов в поверхностной гидрофобной пленке органических веществ и эффекту гашения ветрового волнения. Последний фактор, по-видимому, доминирует при небольшой толщине органической пленки.

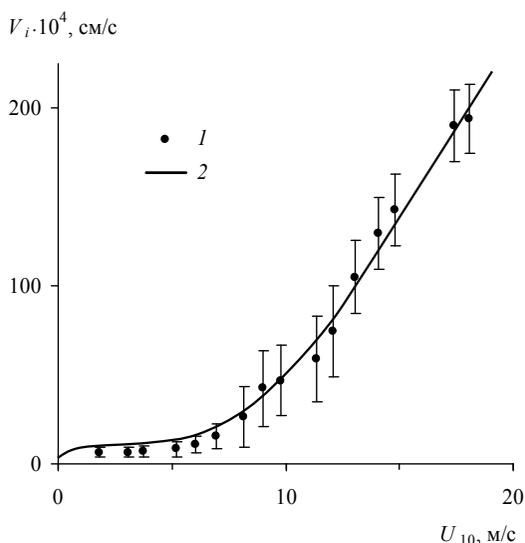


Рис. 7.10. Сравнение экспериментальных и расчетных зависимостей скорости газообмена (V_i) от скорости ветра (U_{10})

1 – осредненные экспериментальные данные [3], 2 – расчет по теории конвективно-диффузионного газообмена [15]

Согласно [21], мономолекулярный слой поверхностно-активного вещества олеинового спирта вызывает 4–5-кратное снижение скорости обмена CO_2 (рис. 7.9). По экспериментальным данным [4], при толщине пленок нефти и нефтепродуктов около 1 мкм скорость газообмена уменьшается не более чем на 5–10%. Этот вывод подтверждается, в частности, опытами [5], которые показали, что снижение скорости инвазии O_2 на 10% происходит при толщине пленки дизельного топлива свыше 100 мкм (рис. 7.11).

Наибольшей достоверностью обладают натурные эксперименты, в которых изучается газообмен трассеров – летучих веществ, либо не встречающихся в природе (в том числе газообразных соединений, содержащих искусственные радионуклиды), либо присутствующих в незначительных количествах. Вначале вода в природном водоеме насыщается тем или иным газообразным трассером, а затем измеряется скорость снижения его концентрации, вызванная переносом в атмосферу. Очевидно, что трассерами должны быть химически инертные газы, поскольку в противном случае необходимо вводить поправки на скорость химического реагирования. К хорошей воспроизводимости результатов приводит, например, использование в качестве трассеров ^3He и SF_6 (рис. 7.12).

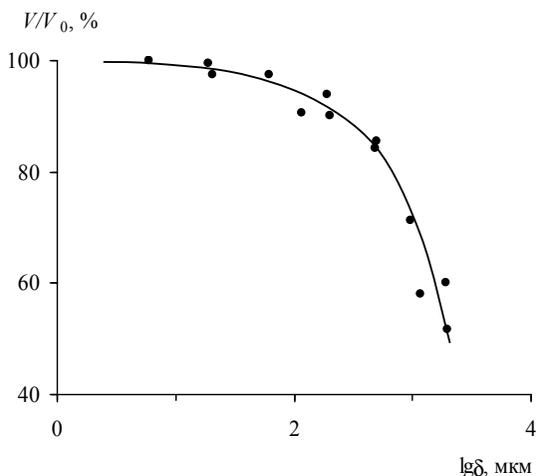


Рис. 7.11. Зависимость снижения скорости инвазии O_2 (V/V_0 , V_0 – скорость газообмена в чистой воде) от толщины пленки дизельного топлива (δ) [5]

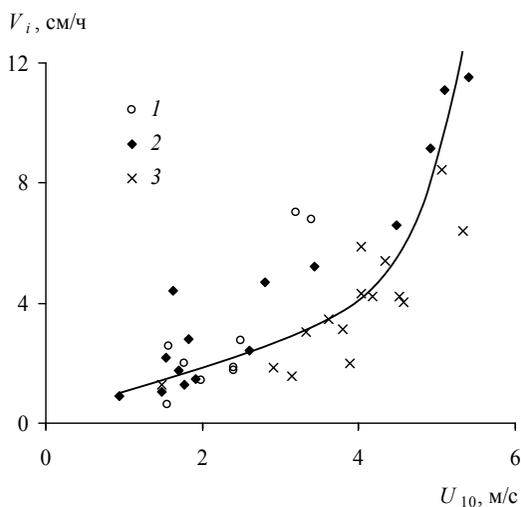


Рис. 7.12. Зависимость скорости газообмена (V_i) от скорости ветра (U_{10}) по данным натуральных экспериментов на озерах
 1 – ^3He , SF_6 [22]; 2 – SF_6 [23]; 3 – SF_6 [36]

Достаточно однородное насыщение водной толщи может быть достигнуто только в небольших водоемах, тогда как при больших размерах последних необходимо учитывать процессы диффузионного рассеяния,

вызывающие снижение концентрации газа-трассера, не связанное с его переносом в атмосферу. Для учета эффектов разбавления рекомендуется вводить дополнительные трассеры, не обладающие сколько-нибудь заметной летучестью. Очень удобным нелетучим трассером является родамин, для которого имеются чрезвычайно чувствительные аналитические методы. В [37] была экспериментально определена скорость реаэрации вод р. Таравера (Новая Зеландия) с использованием в качестве нелетучего трассера родамина и в качестве газа-трассера – метилхлорида. Отношение концентраций нелетучего (C_r) и газообразного (C_g) трассеров экспоненциально зависело от времени, прошедшего после их введения в водный поток (рис. 7.13):

$$\ln\left(\frac{C_r}{C_g}\right) = k\tau + const, \quad (7.13)$$

где k – коэффициент реаэрации; $const$ – постоянная величина, численное значение которой определяется начальными условиями эксперимента. Результаты проведенных исследований показали, что зависимость величины коэффициента реаэрации от скорости течения удовлетворительно описывается в рамках теории обновляющейся поверхности.

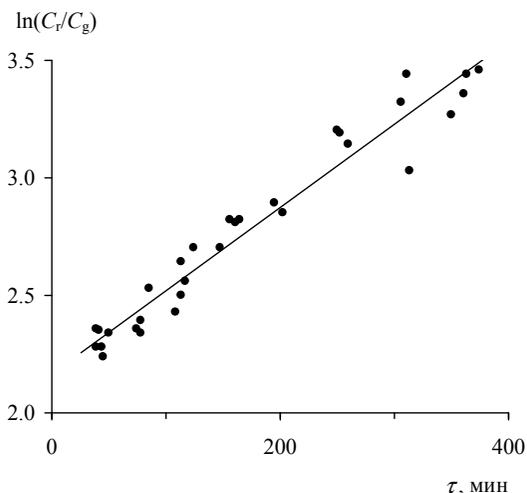


Рис. 7.13. Экспериментальное определение коэффициента реаэрации в водах р. Таравера (Новая Зеландия) с использованием нелетучего и газообразного трассеров [37]

C_r – концентрация нелетучего трассера (родамина), C_g – концентрация газа-трассера (метилхлорида)

7.3.2. Физическое испарение солей морской воды

Некоторые растворенные в морской воде компоненты, образующие электронейтральные молекулы, обладают относительно высоким давлением паров и способны мигрировать в газообразном состоянии. К таким компонентам относится бор, значительная часть которого присутствует в морской воде в форме недиссоциированной борной кислоты $H_3BO_3^0$. Имеются две экспериментальные работы [24, 31], в которых изучалось испарение бора из морской воды. По данным [24], содержание бора в конденсате паров морской воды составило 60 мкг/л, тогда как в [31] концентрации были более чем на порядок ниже: $\sim 1.1 \pm 0.4$ мкг В/л, откуда следуют принципиально разные выводы о роли миграции газообразного бора в зоне гипергенеза. Термодинамические расчеты равновесия

$$H_3BO_{3(\text{раствор})}^0 = H_3BO_{3(\text{газ})}^0 \quad (7.14)$$

приводят к величине давления паров $H_3BO_3^0$, равной $3.8 \cdot 10^{-11}$ атм, что соответствует содержанию бора в конденсате паров морской воды 0.74 мкг/л [11]. Данная оценка хорошо согласуется с экспериментами [31] и сильно отличается от результатов опытов [24], указывая на их ошибочность.

В собранных различными способами конденсатах паров морской воды в ошутимых количествах присутствуют компоненты основного солевого состава – сильные электролиты, которые, по имеющейся термодинамической информации, в безводном состоянии обладают ничтожным давлением паров. Величины коэффициентов переноса этих компонентов, равные отношению их концентраций в конденсатах и морской воде, существенно зависят от температуры конденсации, снижаясь при ее увеличении (табл. 7.2).

Таблица 7.2. Значения коэффициентов переноса ($\cdot 10^6$) компонентов основного солевого состава морской воды при физическом испарении

Компонент	Условия конденсации			
	жидкий азот [2]	твердая CO_2 [10]	роторный испаритель [1, 8]	водопроводная вода, 20°C* [2]
Na^+	730–840	11–14	0.0025	0.25–0.65
K^+	350–450	330–430	–	–
Mg^{2+}	1200	–	–	–
Ca^{2+}	2200	2100–2200	–	–
Cl^-	–	7.1	0.09–3.2	–
SO_4^{2-}	–	140–160	1.2–2.3	–
$C_{\text{неорг}} (H_2CO_3^0, HCO_3^-, CO_3^{2-})$	–	28000–30000	3.5–17.2	–

Примечание: * конденсировались пары морской воды, нагретой до 98°C.

Какую-либо закономерную связь между значениями коэффициентов переноса и физико-химическими свойствами компонентов обнаружить не удастся. Вероятно, решающую роль здесь играют кинетические эффекты, проявляющиеся как на стадии испарения, так и стадиях переноса и конденсации. Хотя аномально высокая летучесть сильных электролитов из водных растворов подтверждена работами разных авторов, для исключения всех возможных артефактов необходимы дополнительные исследования.

7.3.3. Фракционирование химических элементов при образовании морских аэрозолей

Фракционирование химических элементов в процессе образования морских аэрозолей являлось предметом многих экспериментальных исследований. Наиболее важным результатом стало обнаружение факта усиления фракционирования с уменьшением размеров аэрозолей и более сильного фракционирования микроэлементов по сравнению с компонентами основного солевого состава.

Таблица 7.3. Сравнение расчетных и экспериментальных значений коэффициентов фракционирования химических элементов при образовании морских аэрозолей

Элемент	$K_{ф(i,Na)}$		
	расчет [15]	эксперимент [7, 25, 27, 33, 34]	
		среднее	диапазон
Br	~1	0.7	0.5–0.9
Cl	~1	1.4	–
K	~1	1.3	–
Mg	~1	1.5	–
Ca	~1	1.2	0.6–2.2
$C_{орг}$	100–1000	500	26–6080
Fe	100–1200	100	10–700
Co	90–4800	100	1.3–230
Cu	90–3300	300	26–3000
Zn	100–1200	200	5–4500
Pb	90–1700	250	140–410

Лабораторные эксперименты с использованием установок “микро-океан”, а также аналогичные эксперименты в природных условиях позволили определить диапазон значений коэффициентов фракционирования некоторых макро- и микроэлементов при образовании морских

аэрозолей, которые различаются более чем на 3 порядка (табл. 7.3). Полученные данные удовлетворительно согласуются с расчетными оценками по флотационной теории [14, 15], что, однако, не позволяет считать флотацию единственным механизмом фракционирования. Несомненно, что в фракционировании участвуют электрокинетические, гидродинамические и другие явления [18, 30], механизм действия и роль которых предстоит изучить более полно.

7.4. ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 7

1. *Аникиев В.В., Антонов П.П., Власов Ю.Г., Савенко В.С.* Перенос химических элементов из морской воды в атмосферу при физическом испарении // *Радиохимия*. 1995. Т. 37. № 1. С. 90–91.
2. *Аникиев В.В., Савенко В.С., Колесов Г.М.* Некоторые закономерности распределения химических элементов в атмосферных выпадениях // *Физические аспекты загрязнения атмосферы*. Вильнюс: Мокслас, 1976. С. 260–265.
3. *Ариель Н.З., Бютнер Э.К., Строкина Л.А.* Расчет эффективной скорости газообмена между атмосферой и океаном // *Изв. АН СССР. Сер. физика атмосферы и океана*. 1981. № 10. С. 1056–1065.
4. *Беленький В.С., Ткалин А.В.* Некоторые оценки влияния пленок нефтепродуктов на процессы обмена между океаном и атмосферой // *Тр. Дальневосточного регионального НИИ*. 1980. Вып. 82. С. 3–11.
5. *Белойваненко В.И., Миронов О.Г.* Влияние нефтяных загрязнений на скорость поступления кислорода в воду // *Водные ресурсы*. 1979. № 6. С. 127–131.
6. *Верещагин Г.Ю.* Кислород, растворенный в природных водах // *Гидрохимич. материалы*. 1930. Т. 6. С. 64–97.
7. *Корж В.Д.* Исследование содержания микроэлементов в морских аэрозолях и поверхностном микрослое морской воды // *Докл. АН СССР*. 1986. Т. 286. № 6. С. 1348–1351.
8. *Корж В.Д., Аникиев В.В., Савенко В.С.* Исследование переноса солей из морской воды в атмосферу с помощью радиоактивных индикаторов // *Океанология*. 1974. Т. 14. № 3. С. 435–438.
9. *Ляхин Ю.И.* Оценка скорости обмена CO_2 между морской водой и атмосферным воздухом // *Океанология*. 1975. Т. 15. № 3. С. 458–464.
10. *Немерюк Г.Е.* Роль испарения при миграции солей в атмосферу // *Гидрохимич. материалы*. 1969. Т. 50. С. 38–46.
11. *Савенко В.С.* Является ли испарение борной кислоты из морской воды основным источником бора в атмосфере? // *Океанология*. 1977. Т. 17. № 3. С. 445–448.

12. *Савенко В.С.* О значении холодной пленки в газовом обмене между атмосферой и водоемами // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266. № 5. С. 1094–1096.
13. *Савенко В.С.* Эффект аномально высокой летучести сильных электролитов и его природа // Докл. АН СССР. 1988. Т. 298. № 4. С. 976–980.
14. *Савенко В.С.* Роль флотационных процессов в фракционировании химических элементов при образовании морского аэрозоля // Докл. АН СССР. 1989. Т. 309. № 5. С. 1222–1225.
15. *Савенко В.С.* Химия водного поверхностного микрослоя. Л.: Гидрометеиздат, 1990. 184 с.
16. *Савенко В.С., Лебедев В.Л.* К теории газообмена между океаном и атмосферой // Докл. АН СССР. 1984. Т. 275. № 5. С. 1185–1189.
17. *Хатчинсон Д.* Лимнология. М.: Прогресс, 1969. 591 с.
18. *Хентов В.Я.* Физико-химия капельного уноса. Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1979. 127 с.
19. *Berger R., Libby W.F.* Equilibration of atmosphere carbon dioxide with sea water: Possible enzymatic control of the rate // Science. 1969. V. 64. № 3886. P. 1395–1397.
20. *Bloch M.R., Kaplan D., Kertes V., Schnerb J.* Ion separation in bursting air bubbles: An explanation for the irregular ion ratios in atmospheric precipitation // Nature. 1966. V. 209. № 5015. P. 802–803.
21. *Broecker H.-Ch., Petermann J., Siems W.* The influence of wind on CO₂ exchange in a wind-wave tunnel, including the effects of monolayers // J. Marine Res. 1978. V. 36. № 4. P. 595–610.
22. *Clark J.F., Schlosser P., Wanninkhof R. et al.* Gas transfer velocities for SF₆ and ³He in a small pond at low wind speed // Geophys. Res. Lett. 1995. V. 22. № 2. P. 93–96.
23. *Crusius J., Wanninkhof R.* Gas transfer velocities measured at low wind speed over a lake // Limnol. and Oceanogr. 2003. V. 48. № 3. P. 1010–1017.
24. *Gast J.A., Thompson T.* Evaporation of boric acid from sea water // Tellus. 1959. V. 11. № 3. P. 344–347.
25. *Gershay R.* Characterization of seawater organic matter carried by bubble generated aerosols // Limnol. and Oceanogr. 1983. V. 28. № 2. P. 309–319.
26. *Gu H., Liu M., Li G. et al.* The occurrence of anomaly thermodynamics phenomenon in trace physico-chemical system // Chin. J. Oceanol. and Limnol. 1984. V. 2. № 2. P. 125–132.
27. *Hoffman E.L., Duce R.A.* Factor influencing the organic carbon content of marine aerosols: A laboratory study // J. Geophys. Res. 1976. V. 81. № 21. P. 3667–3670.

28. *Kanwisher J.* On the exchange of gases between the atmosphere and the sea // *Deep-Sea Res.* 1963. V. 10. № 3. P. 195–207.
29. *Koske P.H.* Surface structure of aqueous solutions and ion fractionation // *J. Rech. Atmosph.* 1974. V. 8. № 3/4. P. 623–628.
30. *MacIntyre F.* Geochemical fractionation during mass transfer from sea to air by breaking bubbles // *Tellus.* 1970. V. 22. № 4. P. 452–462.
31. *Nishimura M., Tanaka K.* Sea water not a source of boron in the atmosphere // *J. Geophys. Res.* 1972. V. 77. № 27. P. 5239–5242.
32. *Park K., Hood D.W.* Radiometric field measurement of CO₂ exchange from the atmosphere to the sea // *Limnol. and Oceanogr.* 1963. V. 8. № 2. P. 287–289.
33. *Pattenden N.J., Cambray R.S., Playford K.* Trace and major elements in the sea–surface microlayer // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1981. V. 45. № 1. P. 93–100.
34. *Piotrowich S.R., Duce R.A., Fasching J.L., Weisel C.P.* Bursting bubbles and their effect on the sea-to-air transport of Fe, Cu and Zn // *Marine Chem.* 1979. V. 7. № 4. P. 307–324.
35. *Sugiura Y., Ibert E.R., Hood D.W.* Mass transfer of carbon dioxide across sea surface // *J. Marine Res.* 1963. V. 21. № 1. P. 11–24.
36. *Wanninkhof R., Ledwell J.R., Broecker W.S.* Gas exchange–wind speed relation measured with sulfur hexafluoride on a lake // *Science.* 1985. V. 227. № 4691. P. 1224–1226.
37. *Wilcock R.J.* Study of river reparation at different flow rates // *J. Environ. Eng.* 1988. V. 114. № 1. P. 91–105.

Глава 8

ПРОЦЕССЫ МАССОПЕРЕНОСА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ВОДА–ДНО

Осадочный материал, поступающий на дно водоемов, с химической точки зрения представляет собой реакционно-способное, термодинамически неустойчивое вещество, которое подвергается трансформации как на стадии седиментации, так и после образования осадка – на стадии диагенеза. Прямые определения потоков осадочного материала, выполненные с помощью седиментационных ловушек, позволили установить факт исключительной важности: поток осадочного материала представлен, главным образом, относительно крупными частицами биогенной взвеси (фекальными пеллетами) [4]. Это приводит к высокой скорости седиментации и разложению основной массы неустойчивых биогенных компонентов не в водной толще, а на поверхности дна [6, 7]. В областях с высокими скоростями осадконакопления значительная часть органического вещества захоранивается в донных отложениях, вызывая их диагенетические преобразования. Следствием диагенетических процессов является обмен химическими элементами между осадками и водной толщей: из осадков выделяются компоненты, растворенные формы которых там генерируются, а из придонных вод поглощаются компоненты, переходящие в осадках в состав твердых фаз.

Процессы химического обмена на границе раздела вода–дно имеют огромное значение для жизни водоемов, поскольку с ними связана регенерация биогенных элементов, возврат которых в водную толщу обеспечивает биоту питательными веществами. Кроме того, в ряде случаев донные отложения могут быть источником токсичных веществ, образуя вторичное загрязнение, и влиять на биоту в противоположном направлении.

8.1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Наиболее глубокие диагенетические преобразования свойственны осадкам, содержащим большое количество лабильного (свежего) органического вещества. В осадках с низким содержанием органического вещества степень неравновесности невелика и явления диагенетического преобразования выражены слабо, а порой почти совсем незаметны. Содержание органического вещества, как правило, прямо пропорционально скорости осадконакопления [5].

Окисление органического вещества протекает поэтапно в форме последовательной смены сильных окислителей на более слабые (табл. 8.1). Выделяется два основных типа диагенеза: аэробный и анаэробный, где роль главных окислителей играют соответственно растворенный кислород и сульфат-ионы.

Таблица 8.1. Схема последовательных стадий окисления органического вещества [1]

Стадия	Процесс	Реакция
1	Дыхание	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
2	Денитрификация	$5\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ = 5\text{CO}_2 + 2\text{N}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$
3	Нитратредукция	$2\text{CH}_2\text{O} + \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ = 2\text{CO}_2 + \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$
4	Восстановление оксидов Mn(III) и Mn(IV)	$2\text{CH}_2\text{O} + 4\text{MnO}_2 + 8\text{H}^+ = 2\text{CO}_2 + 4\text{Mn}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O}$
5	Ферментативное разложение	$3\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{CH}_3\text{OH}$
6	Восстановление оксидов Fe(III)	$\text{CH}_2\text{O} + 4\text{FeOOH} + 8\text{H}^+ = \text{CO}_2 + 7\text{H}_2\text{O} + 4\text{Fe}^{2+}$
7	Сульфатредукция	$2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ = \text{HS}^- + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
8	Метанообразование	$2\text{CH}_2\text{O} = \text{CH}_4 + \text{CO}_2$

Окислители органического вещества (O_2 и SO_4) переносятся из придонных вод в донные отложения. Потоки химических элементов, выделяющихся в результате деструкции органического вещества и растворения биогенных минеральных фаз, направлены в противоположную сторону. Прямые измерения потоков химических элементов на границе раздела вода–дно показывают их высокую интенсивность, что позволяет считать диагенетические процессы определяющим фактором формирования состава поровых растворов. Вместе с тем, поскольку для большинства химических элементов растворенные формы составляют ничтожную часть их общего содержания в донных отложениях, возвратные диагенетические потоки не оказывают существенного влияния на валовый химический состав осадков. Исключением могут быть лишь элементы, которые сильно концентрируются в биогенных фазах и обладают высокой миграционной подвижностью в условиях диагенеза, такие как углерод, азот и йод.

Окисление органического вещества молекулярным кислородом энергетически более выгодно по сравнению с другими реакциями. В свежес-

образованных осадках содержание сульфатов и свободного кислорода, как правило, намного меньше содержания органического вещества. Поэтому основная масса окислителей поступает в глубокие слои осадков из наддонной воды в результате диффузии. Поскольку в морской воде концентрация растворенного кислорода в 100–150 раз ниже содержания сульфатов, максимальная интенсивность диффузионных потоков этих компонентов также различается на 2 порядка. Следовательно, когда скорость осадконакопления достаточно велика и органическое вещество не успеваеет разложиться в верхних слоях по аэробному механизму, на определенной глубине включается более мощный “диффузионный насос” другого окислителя – сульфатов, и распад органического вещества идет уже по анаэробному механизму. Этим и объясняется расположение окисленного слоя осадков вверху, а восстановленного сульфидсодержащего слоя – на некоторой глубине. В зависимости от интенсивности поступления органического вещества и скорости осадконакопления мощность окисленной и восстановленной зон может сильно варьировать вплоть до полного исчезновения одной из них.

Для математического описания диагенеза донных отложений обычно используют уравнение стационарного процесса [8, 9]:

$$D_{s(i)}(\partial^2 C_i / \partial x^2) - w(\partial C_i / \partial x) = F(C_i), \quad (8.1)$$

где $x \geq 0$ – глубина точки в осадке (вертикальная координата); C_i – концентрация растворенного компонента i в поровых водах; $F(C_i)$ – суммарная скорость процессов, приводящих к выделению или поглощению растворенного компонента i поровых вод; w – скорость выжимания порового раствора при уплотнении осадка; $D_{s(i)}$ – коэффициент молекулярной диффузии растворенного компонента i в донных отложениях, причем $D_{s(i)} = \phi D_i$, где ϕ – пористость осадка, D_i – коэффициент молекулярной диффузии в растворе. С помощью уравнения (8.1) по профилям концентраций растворенных компонентов в осадке можно определить величину $F(C_i)$ и тем самым оценить интенсивность диагенетических процессов.

На границе раздела вода–дно существует водный диффузионный подслой толщиной $\delta = 1-2$ мм, в котором массоперенос осуществляется исключительно посредством молекулярной диффузии. Для стационарных условий поток J_i какого-либо растворенного компонента i через границу раздела вода–дно определяется уравнением:

$$J_i = -D_i \text{grad} C_i = -D_i \frac{C_{i(w)} - C_{i(ps)}}{\delta}, \quad (8.2)$$

где $C_{i(w)}$ и $C_{i(ps)}$ – концентрации компонента i в придонной воде и поровом растворе поверхностного слоя осадка ($x = 0$).

8.2. МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ МАССОПЕРЕНОСА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ВОДА–ДНО

Присутствие в составе донных отложений реакционно-способных компонентов создает серьезные трудности при экспериментальном моделировании процессов массопереноса на границе раздела вода–дно. Для получения корректных данных необходимо либо работать со свежими осадками, либо так определять цель исследований, чтобы различие в состоянии осадков не оказывало влияние на конечный результат. Диагенетические процессы протекают при активном участии биоты, особенно микроорганизмов, что представляет наибольшую сложность экспериментов с донными отложениями. Еще одно затруднение, которое, к сожалению, часто не принимается во внимание, связано с необходимостью исключения воздействия света, способного инициировать различные фотохимические реакции, отсутствующие в естественных условиях.

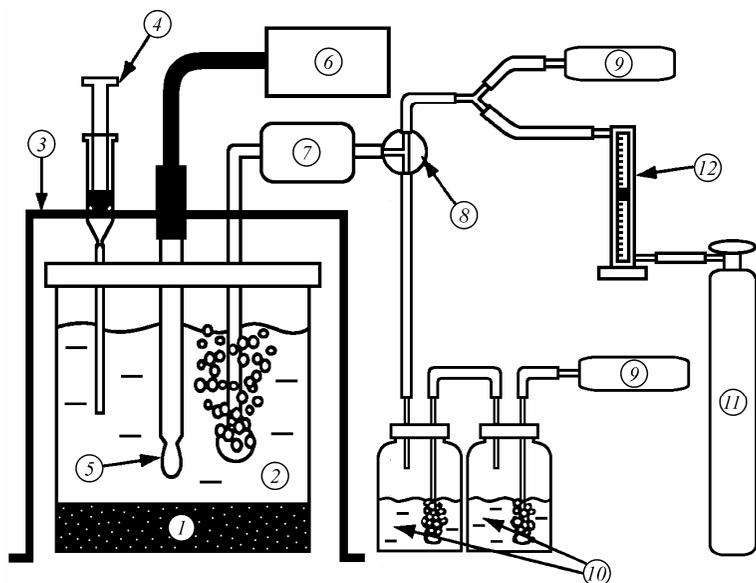


Рис. 8.1. Схема установки для изучения процессов массопереноса на границе раздела вода–дно [12]

1 – осадок, 2 – озерная вода, 3 – непрозрачный кожух, 4 – пробоотборник, 5 – рН-электрод, 6 – рН-метр с записывающим устройством, 7 – воздушный фильтр, 8 – микрокомпрессор, 9 – смеситель газа, 10 – склянки с 3 М раствором КОН для очистки воздуха, 11 – баллон с газом (CO_2 , N_2), 12 – реометр

Самые простые аппараты, используемые для изучения процессов массопереноса на границе раздела вода–дно, представляют собой обычные стеклянные трубки, которые вдавливают в осадок на часть их длины и затем поднимают вместе с наддонной водой. После подъема нижняя часть трубки закрывается пробкой, а верхняя либо остается открытой при моделировании аэробных условий, либо также закрывается, если необходимо моделировать условия аноксии. Более сложные установки данного типа снабжены экранами затемнения и приспособлениями для регулирования состояния водной среды (рис. 8.1).

Эксперименты с трубками не позволяют воспроизводить гидродинамическое состояние водной среды, вследствие чего результаты опытов могут приводить к существенно иным величинам интенсивности массопереноса. Частично этот недостаток может быть устранен путем создания проточных условий в реакторе с донными отложениями, особенно если эксперименты дополняются опытами по растворению стандартных веществ (таблеток гипса, гидрохинона и др.) для определения критериев гидродинамического подобия процессов в лабораторных и естественных условиях.

Наиболее надежные данные о параметрах массопереноса на границе раздела вода–дно могут быть получены с помощью лендеров – боксов, снабженных пробоотборниками и внутренними датчиками состава воды, которые помещаются открытой стороной на дно и находятся там в течение более или менее продолжительного времени (рис. 8.2).

Без использования специальных устройств гидродинамика водной среды в лендерах отличается от существующей в естественных условиях. Это, несомненно, может сильно влиять на измеряемые параметры массообмена. Устранение нежелательного эффекта “застоя вод” можно проводить несколькими способами, которые, однако, не решают данную проблему полностью. Первый способ заключается в применении передаточного механизма движения вод. Две вертушки, соединенные между собой валом, располагаются так, чтобы одна из них находилась вне лендера, а другая внутри него. Вращение внешней вертушки, вызываемое движением придонной воды, передается внутренней вертушке с той же интенсивностью. Другой способ связан с созданием искусственно регулируемого проточного режима, при котором измеряются параметры водной среды на входе и выходе. Дополнительная установка датчиков внутри лендера на разном расстоянии от дна позволяет учитывать возникновение химической стратификации, а при наличии перемешивающих устройств гарантировать однородность водной массы, что существенно повышает точность и надежность оценок потоков массообмена. Недостатком является то, что при сохранении границы раз-

дела вода–дно в квазистационарном состоянии, максимально приближенном к природной обстановке, необходимо использовать высокоточные методы анализа, чтобы зафиксировать небольшие различия концентраций химических компонентов на входе и выходе.

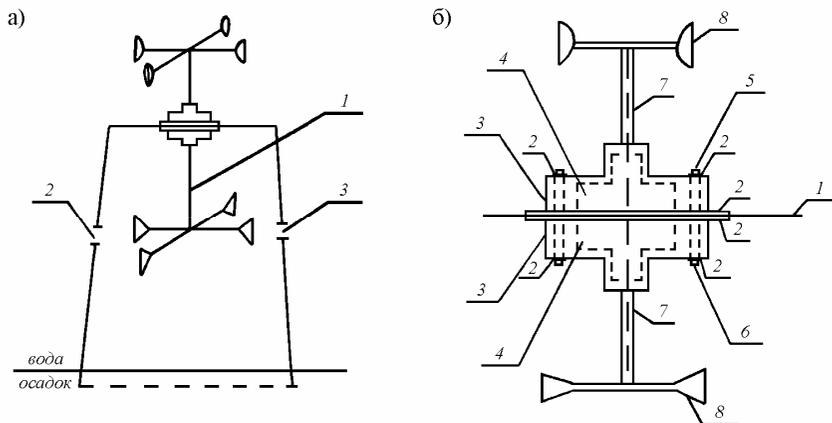


Рис. 8.2. Схема установки для прямого измерения потоков химических элементов через границу раздела вода–дно (а) и используемого в ней перемешивающего устройства (б) [1]

а) 1 – перемешивающее устройство, 2 – отверстие для отбора проб, 3 – компенсационное отверстие

б) 1 – верхняя крышка бака, 2 – резиновая прокладка, 3 – кожух, 4 – вкладыш магнитной полумуфты, 5 – болт, 6 – гайка, 7 – ось вертушки, 8 – лопасти вертушки

После установки лендера прекращается обмен с вышележащей водной толщей, что вызывает нарушение баланса потоков, постепенное усиление различий состава придонных вод и воды внутри бокса и изменение функционирования бентической экосистемы. Поскольку бентос представляет собой один из важнейших факторов, влияющих на процессы массообмена на границе раздела вода–дно, измеренные в лендерах потоки веществ с течением времени все более отличаются от таковых в естественных условиях. В этом случае по экспериментальным данным целесообразно находить функциональные зависимости концентраций компонентов в воде внутри лендера от времени $C_i = F(t)$ (или аппроксимировать их многочленами), а затем вычислять производные $\partial C_i / \partial t$ при $t = 0$. При таком способе обработки результатов экспериментов появляется возможность характеризовать обменные процессы вблизи квазистационарного состояния, когда структура и интенсивность биотических процессов наиболее близко соответствуют природным условиям.

8.3. ПРИМЕРЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ МАССОПЕРЕНОСА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ВОДА–ДНО

8.3.1. Поступление растворенного кремнезема в морскую воду из донных отложений

Способность многих морских организмов извлекать и концентрировать растворенный кремнезем приводит к недосыщению водной толщи относительно этого соединения. В донных отложениях, напротив, присутствуют кремнийсодержащие компоненты (не только биогенный аморфный кремнезем, но и терригенные силикаты), равновесная растворимость которых значительно превышает наблюдаемые концентрации кремния в морской воде, соответствующие динамическому равновесию между его удалением из водной толщи и поступлением из осадков. Рассчитать интенсивность потока растворенного кремния из донных отложений можно по профилю его содержания в поровых растворах, однако, как указано выше, выполнить точное определение величины градиента концентраций на самой границе раздела вода–дно (dC/dx при $x = 0$) технически весьма сложно. В этой связи представляет интерес экспериментальное изучение скорости выделения растворенного кремнезема из донных отложений.

Такая работа была проведена авторами [10], где с использованием проточного реактора (рис. 8.3) в течение 0.5–1 года измерялось поступление кремния из донных отложений Северо-Западной Атлантики в морскую воду. Площадь поверхности образцов осадков составляла 24.6 см^2 ; объем реактора с морской водой, изначально содержащей 1 мкМ растворенного кремния, был равен 400 мл ; скорость водообмена изменялась от 15 до 30 мл/сут . Температура в опытах поддерживалась в интервале $5 \pm 1^\circ\text{C}$ с помощью холодильника, в который помещался реактор.

Проведенные эксперименты позволили установить заметные различия интенсивности выделения растворенного кремния из разных образцов (в 7–8 раз) и небольшое снижение потоков с течением времени (табл. 8.2). Измеренные значения потоков в конце опытов находились в пределах $0.3\text{--}2.3 \text{ мкг SiO}_2/\text{см}^2\cdot\text{сут}$, что соответствует поступлению растворенного кремнезема со всей площади дна Мирового океана в количестве $390\text{--}3020 \text{ млн. т SiO}_2/\text{год}$, причем минимальная оценка близка к величине привноса растворенного кремнезема с речным стоком, которая, по данным разных авторов, составляет $390\text{--}480 \text{ млн. т SiO}_2/\text{год}$ [3]. Из экспериментов [10] следует важный вывод о том, что интенсивность внутриводоемного рециклинга SiO_2 превышает интенсивность потоков кремния на внешних границах океана.

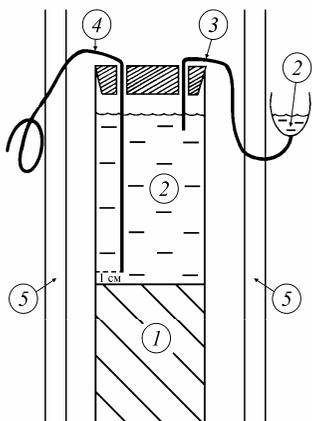


Рис. 8.3. Схема проточного реактора для изучения потоков растворенного кремния на границе раздела вода–дно [10]

1 – осадок, 2 – морская вода, 3 – капилляр для поступающей воды, 4 – капилляр для вытекающей воды, 5 – стенки холодильника

Таблица 8.2. Интенсивность выделения растворенного кремния из донных отложений по данным экспериментов в проточном реакторе [10]

Донные отложения	Скорость водообмена, мл/сут	Поток кремния из осадка, мкг SiO ₂ /см ² ·сут				
		месяц после начала опыта				
		1-й	3-й	6-й	9-й	10-й
Грубозернистый зелено-серый осадок с кварцем и примесью CaCO ₃	30	2.86	2.57	2.57	2.43	2.29
Коричневато-серый тонкозернистый ил, богатый CaCO ₃	30	1.29	1.43	1.29	1.29	1.29
Светло-коричневый фораминиферовый осадок	15	0.43	0.43	0.43	0.29	0.29
Светло-коричневый (верх) – зеленовато-серый (низ) ил	15	0.43	0.43	0.43	0.29	0.29

8.3.2. Измерение потоков растворенных компонентов на границе раздела вода–дно в естественных условиях

При всей пользе лабораторных экспериментов они не позволяют сохранить без существенных изменений функционирование бентосной экосистемы, что особенно сильно отражается на массообмене кислоро-

да, биогенных элементов и микроэлементов, миграция которых в значительной степени контролируется биотой. Лучшим приближением к естественным условиям следует считать экспериментальное изучение процессов обмена на границе раздела вода–дно с использованием донных боксов (лендеров), снабженных дополнительными приспособлениями для корректировки неизбежных отличий условий проведения опытов от природной обстановки. Детальное описание техники боксовых экспериментов приведено в [1]. Здесь же мы ограничимся кратким изложением результатов опытов с одновременной постановкой трех боксов, что дало возможность учесть различия гидродинамических характеристик водной среды внутри и снаружи боксов, а также вклад процессов, не связанных с обменом через границу раздела вода–дно [2].

Исследования выполнялись в августе 2000 г. в Таганрогском заливе Азовского моря вблизи Очаковской косы на глубине 3–3.5 м. Были установлены 3 полиэтиленовых цилиндрических бокса высотой 0.47 м с площадью дна, равной 0.087 м². Первый, “рабочий” бокс находился в контакте с донными отложениями и был заглублен в осадок на 3–4 см. Второй, “фоновый” бокс был отделен от осадка полиэтиленовой прокладкой, что исключало обмен через границу вода–дно, но допускало протекание процессов в водной среде в том же режиме, что и в рабочем боксе. Внутри третьего бокса располагался плоский цилиндр, заполненный гидрохиноном, и такой же цилиндр помещался рядом на дно без изоляции, что позволяло по разности скоростей растворения гидрохинона внутри и снаружи бокса вводить поправку на различие гидродинамических условий. Все боксы были снабжены бесконтактными перемешивающими устройствами (спаренными вертушками). Эксперимент продолжался 4 суток. В течение первых двух суток пробы воды из боксов отбирались по 2 раза в день, затем по одному разу. Одновременно производился забор придонной воды. В отобранных пробах стандартными аналитическими методами определялось содержание растворенного кислорода, а также растворенных форм минерального, органического, общего фосфора, нитратов, нитритов, общего азота и кремния.

Расчет потоков изученных компонентов на границе раздела вода–дно проводился по уравнению:

$$J_i = H \frac{dC_i}{dt} = H \frac{\Delta C_i}{\Delta t} = H \frac{(C_{i(\text{кон})}^I - C_{i(\text{исх})}^I) - (C_{i(\text{кон})}^{II} - C_{i(\text{исх})}^{II})}{\Delta t}, \quad (8.3)$$

где H – высота бокса; t – время; C_i – концентрация растворенного компонента i ; индексы “исх” и “кон” означают исходную и конечную концентрации, а “I” и “II” относятся к первому (рабочему) и второму (фоновому) боксам. Положительному значению J_i соответствует перенос вещества из осадка в воду. Результаты расчета величин потоков раство-

ренных компонентов на границе раздела вода–дно по измеренным разностям их конечных и исходных концентраций в рабочем и фоновом боксах представлены в табл. 8.3.

Таблица 8.3. Потоки растворенных компонентов на границе раздела вода–дно в лендерах, установленных в Таганрогском заливе Азовского моря, и в пересчете на природные условия [2]

Компонент	Поток*, ммоль/м ² ·сут				
	в лендерах				в природных условиях J'сред
	J _{1,2} **	J _{2,3}	J _{1,3}	J _{сред}	
O ₂	(0.70±0.35)***	28.6±2.9	19.3±1.9	24.0±2.4	214±25
P _{мин}	-0.056±0.017	-0.155±0.034	-0.122±0.022	-0.111±0.024	-0.99±0.23
P _{орг}	14.8±1.3	2.66±0.39	6.72±0.39	8.1±0.7	72.0±7.3
P _{общ}	9.3±0.6	2.28±0.14	6.44±0.26	6.0±0.3	53.5±3.5
NO ₃ ⁻	0.180±0.020	-0.610±0.030	-0.320±0.013	-0.25±0.02	-2.23±0.22
NO ₂ ⁻	0.178±0.020	0.022±0.007	0.045±0.005	0.067±0.011	0.60±0.11
N _{общ}	-6.1±1.1	7.56±0.68	3.02±0.36	1.5±0.7	13.4±6.5
Si	-9.45±1.09	-2.40±0.29	-3.62±0.28	-5.16±0.55	-46.0±5.6

Примечания: * поток из осадка в водную толщу принимает положительные значения; ** индексы “1,2”, “2,3” и “1,3” соответствуют разности концентраций между последовательно отобранными пробами воды; *** величина в скобках не использовалась при вычислении среднего.

Для перенесения данных боксовых экспериментов на природные условия использовался коэффициент пересчета k , равный отношению скоростей растворения гидрохинона внутри третьего бокса ($v_{\text{внутр}}$) и снаружи него ($v_{\text{внеш}}$):

$$k = \frac{v_{\text{внутр}}}{v_{\text{внеш}}} = \frac{\Delta m_{\text{внутр}} \Delta t_{\text{внеш}}}{\Delta m_{\text{внеш}} \Delta t_{\text{внутр}}}, \quad (8.4)$$

где $\Delta m_{\text{внутр}}$ и $\Delta m_{\text{внеш}}$ – потеря массы гидрохинона внутри и снаружи бокса, % отн.; $\Delta t_{\text{внутр}}$ и $\Delta t_{\text{внеш}}$ – время экспозиции соответствующих образцов. Величина k составила в среднем 8.92 ± 0.13 , что позволило оценить интенсивность потоков растворенных компонентов на границе раздела вода–дно в естественных условиях (табл. 8.3).

Несмотря на то что боксовые эксперименты не лишены недостатков, связанных в первую очередь с изменением функционирования бентосной экосистемы, на сегодняшний день они представляют собой лучший способ количественного изучения процессов массообмена на границе

раздела вода–дно. Обобщенные результаты подобных исследований в морях и океанах приведены в табл. 8.4.

Таблица 8.4. Потоки растворенных компонентов на границе раздела вода–дно в морях и океанах [1]

Компонент	Поток*, ммоль/м ² ·сут	
	морья и окраины океанов**	пелагиаль океанов
HCO ₃ ⁻	409/786	8.5
O ₂	-522/-48	-3.7
H ₂ S	7.7/890	-
SO ₄ ²⁻	-270/-1.7	-
NH ₄ ⁺	10.7/350	-
PO ₄ ³⁻	-8.16/1.75	-
H ₄ SiO ₄	0.17/15.84	3.7
Mn ²⁺	-0.14/0.00009	-

Примечания: * поток из осадка в водную толщу принимает положительные значения; ** диапазон величин.

8.3.3. Изучение процессов мобилизации и иммобилизации растворенных компонентов на границе раздела вода–дно с помощью радиотрассеров

Боксовые эксперименты позволяют не только вплотную приблизиться к количественной оценке потоков на границе раздела вода–дно, но и дают возможность непосредственно изучать происходящие там процессы мобилизации и иммобилизации растворенных компонентов. Одним из исследований, посвященных этому вопросу, является работа [11]. В установленные на дне Гуллмарсфьорда (Швеция) боксы вводились растворимые формы радиотрассеров (⁵⁴Mn, ⁵⁹Fe, ⁶⁵Zn, ²⁰³Hg), активность которых периодически измерялась на протяжении месяца. Каждый эксперимент проводился в двух режимах: при регулировании содержания растворенного кислорода (компенсации естественной убыли за счет подачи извне) и в условиях отсутствия внешнего массообмена. Одновременно с активностью радиотрассеров измерялась концентрация растворенного кислорода, которая служила критерием редокс-состояния.

Результаты экспериментов (рис. 8.4) показали, что как при постоянной, так и при уменьшающейся со временем концентрации растворенного кислорода в начале опытов наблюдалось экспоненциальное снижение активности всех радиотрассеров, свидетельствующее об их уда-

лении из водной среды в результате иммобилизации на поверхности донных отложений. При переходе к анаэробным условиям с последующим накоплением сероводорода в поведении радиотрассеров появились различия. Иммобилизация ^{54}Mn и ^{59}Fe сменилась их поступлением в раствор, которое затем перешло в более медленное по сравнению с начальной стадией снижение активности. Активность ^{65}Zn и ^{203}Hg уменьшалась на протяжении всего эксперимента, однако после установления анаэробных условий произошло резкое снижение скорости иммобилизации.

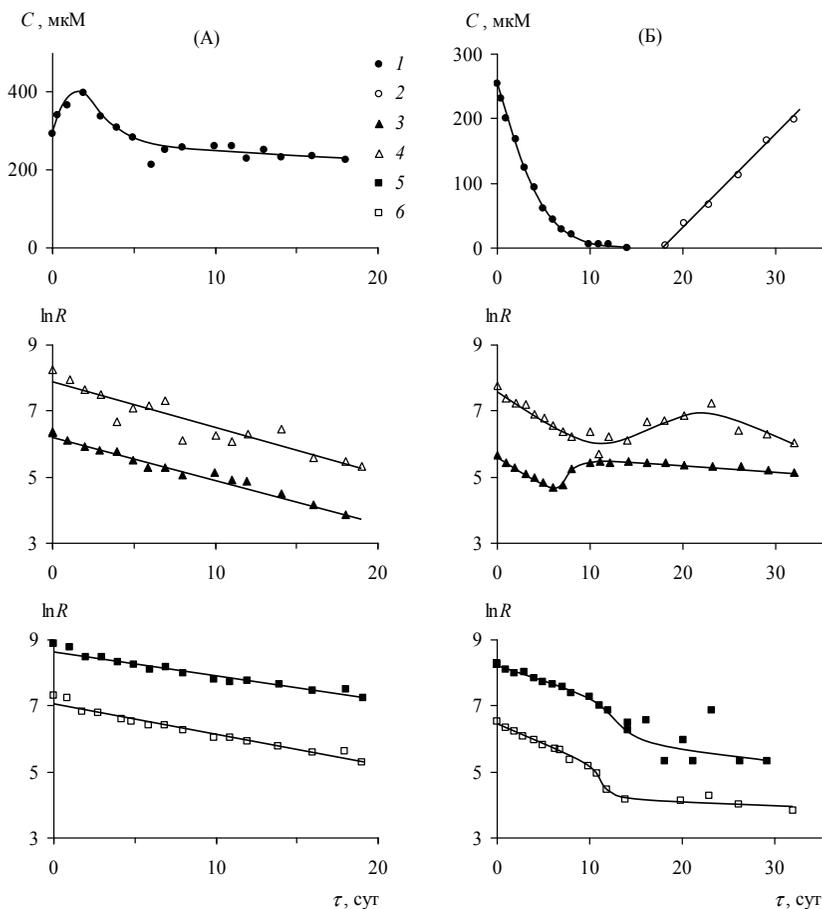


Рис. 8.4. Динамика изменения концентраций (C) растворенного кислорода (1), сероводорода (2) и активностей (R) радиотрассеров ^{54}Mn (3), ^{59}Fe (4), ^{65}Zn (5) и ^{203}Hg (6) в воде донных боксов с регулируемыми (А) и нерегулируемыми (Б) условиями [11]

Причина различного поведения радиотрассеров заключается, по-видимому, в том, что большая часть ^{54}Mn и ^{59}Fe сорбируется оксигидроксидами марганца (IV), которые в анаэробных условиях легко восстанавливаются до растворенного марганца (II) и возвращают в воду связанные с ними ^{54}Mn и ^{59}Fe . Хотя для ^{65}Zn и ^{203}Hg оксигидроксиды марганца (IV) также являются хорошими сорбентами, иммобилизация этих радионуклидов осуществляется, вероятно, в основном путем сорбции на других твердых фазах, либо не обладающих повышенной растворимостью в анаэробных условиях (силикаты, карбонаты), либо растворяющихся значительно хуже, чем MnO_2 (оксигидроксиды трехвалентного железа). Сорбированные на оксигидроксидах марганца (IV) радиотрассеры ^{65}Zn и ^{203}Hg , так же как ^{54}Mn и ^{59}Fe , в анаэробных условиях переходят в водную среду, что приводит к резкому уменьшению скорости их удаления.

По скорости снижения активности радиотрассеров в начале экспериментов были определены полупериоды выведения (табл. 8.5), в соответствии с которыми радионуклиды расположились в ряд:

$$^{59}\text{Fe} < ^{54}\text{Mn} < ^{203}\text{Hg} < ^{65}\text{Zn}.$$

Близость абсолютных величин полупериодов удаления ^{54}Mn , ^{59}Fe , ^{65}Zn , ^{203}Hg и такого сильнонеконсервативного компонента, как растворенный молекулярный кислород, указывает на высокую реакционную способность всех изучавшихся радиотрассеров.

Таблица 8.5. Полупериоды удаления радиотрассеров в боксовых экспериментах с регулируемыми и нерегулируемыми условиями [11]

Компонент	Полупериод удаления, сут	
	регулируемые условия	нерегулируемые условия
^{54}Mn	5.4	4.7
^{59}Fe	5.1	4.1
^{65}Zn	9.5	7.1
^{203}Hg	7.8	5.0
O_2 (осень, большой бокс)	—	1.3
O_2 (осень, маленький бокс)	—	1.8
O_2 (зима, большой бокс)	—	3.6

8.4. ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 8

1. *Вершинин А.В., Розанов А.Г.* Химический обмен на границе вода–дно в океанах и морях. М.: ГЕОС, 2002. 164 с.

2. *Вершинин А.В., Цыцарин А.Г.* Опыт прямого измерения химического обмена на границе придонная вода – морское дно в Таганрогском заливе Азовского моря // *Океанология*. 2002. Т. 42. № 1. С. 47–53.
3. *Гордеев В.В.* Речной сток в океан и черты его геохимии. М.: Наука, 1983. 160 с.
4. *Лисицын А.П., Виноградов М.Е.* Глобальные закономерности распределения жизни в океане и их отражение в составе донных осадков. Образование и распределение биогенных осадков // *Изв. АН СССР. Сер. геол.* 1982. № 4. С. 5–24.
5. *Романкевич Е.А.* Геохимия органического вещества в океане. М.: Наука, 1977. 256 с.
6. *Савенко В.С.* Геохимические аспекты биоседиментации // *Докл. АН СССР*. 1986. Т. 288. № 5. С. 1192–1196.
7. *Савенко В.С.* Парадокс глубоководного диагенеза // *Докл. Акад. наук*. 1994. Т. 339. № 4. С. 538–540.
8. *Berner R.* Principles of chemical sedimentology. N.Y.: McGraw-Hill, 1971. 240 p.
9. *Berner R.* Early diagenesis: A theoretical approach. Princeton: Univ. Press, 1980. 241 p.
10. *Fanning K.A., Pilson M.E.Q.* The diffusion of dissolved silica out of deep-sea sediments // *J. Geophys. Res.* 1974. V. 79. № 9. P. 1293–1297.
11. *Hall P.O.J., Anderson L.G., Rutgers van der Loeff M.M. et al.* Oxygen uptake kinetics in the benthic boundary layer // *Limnol. and Oceanogr.* 1989. V. 34. № 4. P. 734–746.
12. *Harita Y., Hori T., Sugiyama M.* Release of trace oxyanions from littoral sediments and suspended particles induced by pH increase in the epilimnion of lakes // *Limnol. and Oceanogr.* 2005. V. 50. № 2. P. 636–645.

Глава 9

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИНЖЕНЕРНОЙ ГЕОХИМИИ

В середине XX века в геохимии возникло и стало быстро развиваться новое научное направление – инженерная геохимия, изучающая различные аспекты использования управляемых геохимических процессов в хозяйственной деятельности. Основное внимание уделялось решению двух главных задач: разработке геотехнологий добычи полезных ископаемых (подземная газификация углей, подземное выщелачивание полезных ископаемых и др.) и способов локализации загрязнения окружающей среды с помощью естественных и искусственных геохимических барьеров. Осознание реальности угрозы глобального экологического кризиса привело к расширению задач с ориентированием на разработку системных технологий управления миграцией химических элементов в биосфере в целом. Хотя в настоящее время практика инженерной геохимии, как и раньше, ограничена созданием локальных технологий, приобретаемый опыт имеет огромное методическое значение для решения более масштабных задач. Это в полной мере относится к экспериментальным исследованиям, составляющим фундамент инженерной геохимии. Некоторые примеры использования экспериментальных методов при эксплуатации естественных и проектировании искусственных геохимических барьеров приводятся в настоящей главе.

9.1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

По определению А.И. Перельмана, геохимические барьеры представляют собой “участки земной коры, в которых на коротком расстоянии происходит резкое уменьшение интенсивности миграции химических элементов и, как следствие, их концентрация” [21]. При существующем уровне антропогенного преобразования биосферы возникает необходимость использования не только природных, но и искусственных геохимических барьеров – созданных с помощью технических средств сооружений, в пределах которых на коротком расстоянии происходит изменение миграционной способности химических элементов, приводящее к установлению экологически оптимальных (санитарно-допустимых) концентраций их растворенных форм.

Практическая задача создания искусственных геохимических барьеров сводится на сегодняшний день, прежде всего, к снижению загрязне-

ния окружающей среды продуктами хозяйственной деятельности человека. Вместе с тем в перспективе следует ожидать расширение возможностей использования искусственных геохимических барьеров вплоть до формирования на их основе глобальной управляемой системы химического гомеостаза биосферы.

Существуют два основных способа утилизации твердых веществ, образующихся на заключительном этапе работы искусственных геохимических барьеров: а) депонирование твердой фазы отходов с последующим длительным рассеянием загрязнения в окружающей среде и б) направленное концентрирование химических элементов с повторным использованием их в качестве источника сырьевых ресурсов. Если растворимость соединений имеет порядок естественного фона, депонировать отходы можно традиционным способом с дальнейшим рассеянием загрязнения в пространстве. Однако более перспективным является применение искусственных геохимических барьеров, позволяющих не только предотвращать загрязнение окружающей среды, но и создавать техногенные месторождения путем концентрирования веществ из производственных отходов или отвалов нерентабельных руд с помощью управляемых геохимических и биогеохимических процессов.

Экологическая эффективность искусственных геохимических барьеров определяется несколькими факторами:

- величиной градиента изменения миграционной способности химических элементов;
- степени токсичности соединений, в форме которых осуществляется иммобилизация загрязняющих веществ;
- соответствием остаточных концентраций растворенных форм химических элементов экологическому оптимуму или санитарно-гигиеническим нормам.

Поэтому наиболее предпочтительно создание небольших по площади искусственных геохимических барьеров, обеспечивающих снижение концентраций загрязняющих веществ до фоновых значений, свойственных эндемичным районам, с образованием низкотоксичных трудно-растворимых соединений.

В количественной форме экологическую и санитарно-гигиеническую эффективность геохимических барьеров можно выразить с помощью коэффициентов эффективности:

$$K_{\text{ЭЭ}} = \frac{dC}{(C_{\text{исх}} - C_{\text{онт}})dx}, \quad (9.1)$$

$$K_{\text{СЭ}} = \frac{dC}{(C_{\text{исх}} - C_{\text{ПДК}})dx}, \quad (9.2)$$

где $K_{ЭЭ}$ и $K_{СЭ}$ – соответственно коэффициенты экологической и санитарно-гигиенической эффективности геохимического барьера; dC/dx – градиент изменения концентрации загрязнителя на геохимическом барьере; $C_{исх}$ – концентрация загрязнителя в сточных водах; $C_{опт}$ и $C_{ПДК}$ – экологически оптимальная и предельно допустимая концентрации загрязнителя. Эти коэффициенты характеризуют степень приближения текущей концентрации загрязнителя после прохождения единицы протяженности геохимического барьера к оптимальному (санитарно-допустимому) значению.

В простейшем одномерном случае миграция какого-либо компонента i описывается балансовым уравнением вида

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \sum_n \frac{\partial q_i}{\partial t} + u \frac{\partial C_i}{\partial x} - D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} = 0, \quad (9.3)$$

где C_i – концентрация компонента i в растворе; q_i – количество компонента i , образовавшееся (удаленное) в единичном объеме раствора в результате протекания n различных химических процессов (растворения–осаждения, сорбции–десорбции и др.); u – скорость движения (фильтрации) раствора; D_i – эффективный коэффициент диффузии компонента i , учитывающий конвективный и молекулярный массоперенос; t – время; x – пространственная координата. Переменные $\partial q_i/\partial t$ зависят от скорости фильтрации раствора, концентраций других веществ, числа и скоростей протекания химических реакций. Необходимость учета многих факторов приводит к тому, что теоретическое описание динамики миграции химических элементов на различных геохимических барьерах ограничивается самыми простейшими случаями, не претендующими на адекватность реальным объектам.

В случае одновременного протекания процессов сорбции и осаждения труднорастворимых соединений полезную информацию может дать использование метода добавок, заключающегося в последовательном увеличении массы твердой фазы при фиксированном объеме раствора или проведении серии опытов с разным массовым отношением твердая фаза : раствор [23].

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 происходит пропорциональное поступление в раствор ионов A^{z+} и X^{z-} :

$$\Delta[A^{z+}] = \Delta[X^{z-}], \quad (9.4)$$

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.

Дальнейшее развитие процесса может идти по двум вариантам.

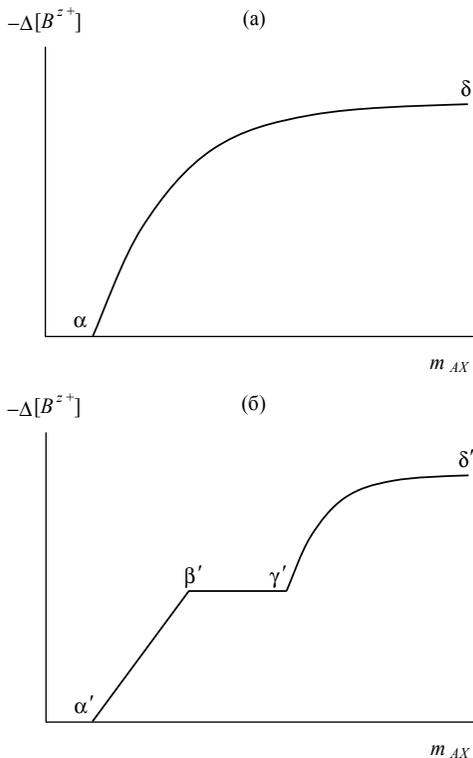


Рис. 9.1. Схемы изменения величины удаления иона B^{z+} из раствора BX с ростом массы навески твердой фазы AX

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+}

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

$$L'_{AX} = ([A^{z+}]_0 + \Delta[A^{z+}])[X^{z-}], \quad (9.5)$$

где $[A^{z+}]_0$ – содержание ионов A^{z+} в исходном растворе, $[X^{z-}] = \Delta[X^{z-}]$, т.к. в исходном растворе ионы X^{z-} 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+} . Имобилизация иона B^{z+} на твердой фазе AX в данном случае описывается изотермой сорбционного поглощения, имеющей, например, вид изотермы Ленгмюра:

$$\Gamma_B = \Gamma_\infty \frac{k[B^{z+}]}{1 + k[B^{z+}]}, \quad (9.6)$$

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

$$\Gamma_B \Delta m_{AX} = V([B^{z+}]_0 - [B^{z+}]) = -V\Delta[B^{z+}], \quad (9.7)$$

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 :

$$\frac{\Delta m_{AX}}{V} = - \frac{1 + k([B^{z+}]_0 + \Delta[B^{z+}])}{\Gamma_\infty k \left(1 + \frac{[B^{z+}]_0}{\Delta[B^{z+}]} \right)}. \quad (9.8)$$

Зависимость величины удаления иона B^{z+} из раствора от массы добавленной навески AX будет иметь вид, изображенный на рис. 9.1а.

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

$$L'_{BX} = [B^{z+}]_0 [X^{z-}] \quad (9.9)$$

будет происходить линейное уменьшение концентрации иона B^{z+} за счет выпадения собственной фазы BX , но одновременно будет увеличиваться концентрация растворенного иона A^{z+} :

$$AX + B^{z+} = BX + A^{z+}, \quad (9.10)$$

или

$$-\Delta[B^{z+}] = \Delta[A^{z+}]. \quad (9.11)$$

Осаждение BX будет продолжаться до момента достижения произведения растворимости AX :

$$L'_{AX} = L'_{BX} \frac{[A^{z+}]_0 + \Delta[A^{z+}]}{[B^{z+}]_0 + \Delta[B^{z+}]}. \quad (9.12)$$

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 за счет 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 :

$$\Gamma_B \Delta m_{AX} > m_{BX}. \quad (9.13)$$

Начиная с этого момента сорбционная иммобилизация иона B^{z+} будет описываться изотермой сорбции вида (9.6), и форма зависимости $\Delta[B^{z+}]$ от массы навески AX на данном этапе будет аналогичной первому случаю (рис. 9.1б).

9.2. МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ МИГРАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ПРИРОДНЫХ И ИСКУССТВЕННЫХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРАХ

Несмотря на то что использование экспериментальных методов не позволяет полностью преодолеть трудности, возникающие при теоретическом описании миграции химических элементов на геохимических барьерах, с их помощью могут быть получены вполне достоверные сведения о физико-химических механизмах процессов иммобилизации и определены основные характеристики этих процессов, включая скорость и емкость поглощения. Разумеется, практическая ценность экспериментальных данных тем выше, чем ближе условия проведения экспериментов приближены к реальной обстановке, в которой протекают процессы иммобилизации. Поэтому всегда, когда это возможно, в опытах следует использовать материалы и растворы, максимально соответствующие объектам моделирования.

Наиболее эффективным методом моделирования процессов иммобилизации растворенных компонентов на геохимических барьерах яв-

ляются фильтрационные эксперименты, в которых раствор известного состава фильтруется через колонки, наполненные твердой фазой (однослойными или многослойными моно- или полидисперсными природными и искусственными материалами, ненарушенными монолитами горных пород и грунтов). 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. 9.2а).

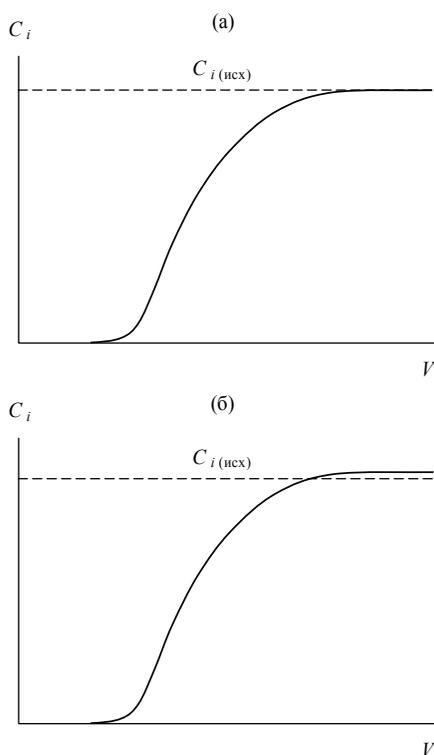


Рис. 9.2. Зависимости выходных концентраций растворенного компонента i от объема профильтрованного раствора в отсутствие растворения (а) и при растворении (б) вторичной твердой фазы, содержащей компонент i

Следует обратить внимание на одно часто упускаемое из вида обстоятельство, пренебрежение которым может приводить к существенным ошибкам. При фильтрации первых порций раствора в результате его взаимодействия с материалом колонки могут осаждаться трудно раство-

римые соединения, которые при дальнейшей фильтрации растворяются, обеспечивая в силу низкой растворимости лишь небольшое, сравнимое с точностью аналитических определений, превышение выходных концентраций компонента i над содержанием в исходном растворе (рис. 9.26). Примером может служить осаждение PbSO_4 при фильтрации 0.001 М раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ через колонку, содержащую 0.01% гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Реакция замещения



идет до полного исчезновения гипса и сопровождается удалением из фильтрующегося раствора эквивалентного количества свинца, что вызывает снижение концентрации последнего на выходе из колонки и интерпретируется как иммобилизация. Однако после того как весь гипс будет замещен PbSO_4 , произведение растворимости которого равно $1.6 \cdot 10^{-8}$ [17], новообразованная фаза будет растворяться с очень небольшим изменением концентрации Pb^{2+} .

Действительно, допустим, что в 1 л 0.001 М раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ растворяется x молей PbSO_4 . Тогда равновесные концентрации Pb^{2+} и SO_4^{2-} будут составлять $(0.001 + x)$ и x моль/л, а их произведение – равно произведению растворимости PbSO_4 :

$$(0.001 + x)x = 1.6 \cdot 10^{-8}. \quad (9.15)$$

По уравнению (9.15) легко рассчитать величину x , которая оказывается равной $3.15 \cdot 10^{-5}$ М, что составляет около 3% концентрации Pb^{2+} в исходном растворе и не выходит за пределы точности аналитических методов. В результате создается ложное впечатление, что при достижении выходной концентрацией Pb^{2+} исходного значения ее изменение прекращается, а это приводит к завышенной расчетной величине поглотительной емкости твердой фазы, не учитывающей растворение PbSO_4 , образовавшегося на начальных стадиях фильтрации.

Приведенный 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 образования 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 служит необычная форма изотерм сорбции.

На эффективность иммобилизации влияет состав растворов и особенно концентрация поглощаемого компонента, величина рН и присутствие сильных комплексообразователей. При проведении эксперимен-

тов нередко допускается ошибка, связанная с использованием растворов относительно высокой концентрации (0.01–1 М), в 10^2 – 10^3 раз превышающей реальное содержание компонентов. Определенная таким образом иммобилизационная емкость, как правило, сильно завышена со всеми вытекающими отсюда последствиями для практического применения полученных результатов. Необходимо также соблюдать соответствие величины рН в экспериментах и моделируемых процессах вследствие аномально высокой сорбционной способности ионов водорода и сильной зависимости соотношения форм нахождения растворенных компонентов от кислотности среды. Наибольшие трудности возникают при моделировании процессов иммобилизации в присутствии растворенных органических веществ, многие из которых являются сильными комплексообразователями. На уровне индивидуальных химических соединений идентифицирована только небольшая часть природных растворенных органических веществ и далеко не всегда известны растворенные органические вещества, входящие в состав промышленных и бытовых стоков. Поэтому наилучшим способом добиться соответствия условий протекания изучаемого процесса в эксперименте и природе является использование реальных растворов с полным набором содержащихся в них органических веществ.

Конечная скорость химического взаимодействия между поровым раствором и вмещающей средой приводит к зависимости 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 условие локального равновесия (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.

Помимо обычных методов определения кинетических параметров гетерогенных реакций, весьма полезными могут быть опыты по параллельной фильтрации через колонки с разной степенью заполнения. Этот прием позволяет изучить продольную динамику процесса и в ряде случаев экстраполировать полученные данные на условия, недостижимые в экспериментах. Одинаковую скорость фильтрации в колонках с разным заполнением можно обеспечить с помощью многоканального насоса. При медленной фильтрации и, следовательно, большой длительности опытов сбор фильтрата для предотвращения испарения целесообразно проводить в закрытые емкости, снабженные тонким капилляром или отводной трубкой с ватным тампоном.

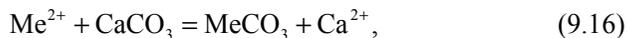
9.3. ПРИМЕРЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ МИГРАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ПРИРОДНЫХ И ИСКУССТВЕННЫХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРАХ

9.3.1. Карбонатный геохимический барьер

В данном разделе приведены два примера экспериментального изучения иммобилизации химических элементов на карбонатном геохимическом барьере. Первый пример иллюстрирует процесс осадительной иммобилизации, второй – сопряжение двух процессов: образования новой минеральной фазы и метасоматического замещения, сопровождающегося соосаждением растворенной примеси.

9.3.1.1. Иммобилизация тяжелых металлов

Известно, что в зонах окисления сульфидных полиметаллических руд, в том числе отвалах и хвостохранилищах горнодобывающих предприятий, формируются кислые воды с высоким содержанием тяжелых металлов, рассеяние которых приводит к загрязнению окружающей среды [1, 2, 11]. Химические элементы из группы тяжелых металлов (Cu, Zn, Pb, Cd) образуют труднорастворимые карбонаты, произведение растворимости которых значительно ниже произведения растворимости карбоната кальция – одного из наиболее распространенных в природе минералов. Поэтому можно ожидать, что при взаимодействии растворенных форм тяжелых металлов с карбонатными породами будет происходить осаждение их труднорастворимых карбонатов:



где $\text{Me}^{2+} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Pb}, \text{Cd}$. В присутствии растворенного органического вещества (РОВ) тяжелые металлы могут образовывать прочные комплексы, препятствующие осаждению их собственных твердых фаз и снижающие сорбционную активность по сравнению с чистыми растворами.

Выявление возможности применения карбонатных пород в качестве геохимического барьера, обеспечивающего иммобилизацию тяжелых металлов из вод с высокими концентрациями РОВ, проводилось в [29] на образцах калькаринита, отобранных вблизи г. Палермо (Сицилия) и содержащих большие количества кальцита и доломита (табл. 9.1).

Эксперименты состояли из трех серий: 1) предварительных опытов по изучению поглощения тяжелых металлов белым калькаринитом из кислых растворов ($\text{pH} = 0.80$), не содержащих органическое вещество;

2) опытов по изучению кинетики поглощения тяжелых металлов белым калькаринитом в присутствии различных количеств РОВ и 3) экспериментов по определению равновесных концентраций тяжелых металлов для различных образцов калькаринита с варьированием весового отношения твердая фаза : раствор (0.01–0.05) и содержания РОВ (бихроматная окисляемость (БО) = 73–2360 мг О₂/л).

Таблица 9.1. Минералогический состав образцов калькаринита, использовавшихся в экспериментах, %

Минерал	Белый калькаринит, поверхность	Белый калькаринит, глубина 10 м	Желтый калькаринит, поверхность
Кальцит	71.2	13.5	42.6
Доломит	20.5	40.6	Не обн.
Кварц	2.4	37.2	46.1
Альбит	Не обн.	0.6	Не обн.
Микроклин	«	0.3	«
Хлорит	0.2	Не обн.	«
Каолинит	Не обн.	0.5	1.5
Ангидрит	0.1	Не обн.	Не обн.
Аморфная фаза	5.6	7.2	9.9

В отсутствие РОВ наблюдалось интенсивное поглощение всех изученных тяжелых металлов, концентрации которых резко уменьшались при снижении кислотности растворов (табл. 9.2). Уже при pH ≈ 6.1 происходило снижение концентраций меди и свинца до значений, меньших уровня ПДК (соответственно 1.0 и 0.03 мг/л [27]). При повышении pH до 6.7 концентрация растворенного кадмия также достигала предельно допустимого значения (0.001 мг/л [27]). Величина ПДК для цинка (5 мг/л [27]) превышает исходную концентрацию этого элемента в растворе (3.75 мг/л). Тем не менее для цинка также характерна высокая эффективность извлечения калькаринитом: при pH ≈ 6.5 его остаточная концентрация была уже в 10 раз меньше ПДК. При pH = 7.6 отмечалось практически полное удаление всех тяжелых металлов: по сравнению с исходным раствором концентрации меди, цинка, свинца и кадмия снизились более чем в 400 раз.

В результате кинетических опытов, предшествовавших изучению поглотительной способности калькаринита в присутствии РОВ, было установлено, что состояние равновесия достигается в течение первых 7 дней вне зависимости от величины бихроматной окисляемости раствора (табл. 9.3).

Таблица 9.2. Поглощение тяжелых металлов белым калькаринитом из растворов, не содержащих органического вещества [29]

Весовое отношение твердая фаза : раствор	рН	Концентрация, мг/л			
		Cu	Zn	Pb	Cd
0	0.80	13.03	3.75	4.38	0.94
0.002	5.86	3.34	3.25	0.18	0.78
0.004	6.06	0.86	3.00	0.02	0.69
0.010	6.39	0.16	1.52	0.02	0.12
0.020	6.59	0.11	0.42	<0.01	0.007
0.040	6.87	0.06	0.05	<0.01	<0.002
0.100	7.59	0.03	0.01	<0.01	<0.002

Таблица 9.3. Кинетика поглощения тяжелых металлов белым калькаринитом в присутствии РОВ [29]

Весовое отношение твердая фаза : раствор	Время экспозиции, сут	рН	Концентрация, мг/л			
			Cu	Zn	Pb	Cd
БО = 73 мг O ₂ /л						
Исходный раствор		5.60	0.59	1.65	0.66	0.09
0.02	4	7.71	0.09	<0.01	0.04	<0.01
0.02	7	7.76	0.08	<0.01	0.02	<0.01
0.02	12	7.80	0.08	<0.01	0.02	<0.01
БО = 2360 мг O ₂ /л						
Исходный раствор		8.95	0.56	0.75	0.36	0.05
0.02	4	8.85	0.42	<0.01	0.05	<0.01
0.02	7	8.89	0.36	<0.01	0.03	<0.01
0.02	12	8.88	0.36	<0.01	0.03	<0.01

Эксперименты с разными образцами калькаринита показали, что все его модификации обладают высокой поглотительной способностью в отношении тяжелых металлов (табл. 9.4). Для цинка, свинца и кадмия различия в интенсивности удаления разными образцами калькаринита практически не проявлялись вследствие сильного поглощения этих элементов. Для меди, образующей наиболее прочные органические комплексы, наблюдалась более интенсивная иммобилизация на желтом калькарините, причем различия увеличивались с ростом исходного содержания РОВ. Так, при относительно небольшом содержании РОВ (БО = 73 мг O₂/л) выведение меди желтым и белым калькаринитом раз-

личалось незначительно, тогда как при высоком содержании РОВ (БО = = 2360 мг О₂/л) различия в величинах поглощения меди желтым и белым калькаринитом достигали 64%. Большая эффективность поглощения тяжелых металлов желтым калькаринитом в присутствии РОВ связана, вероятно, с повышенным содержанием в этом образце гидроксида железа, сорбирующего РОВ [36] вместе со связанными в органических комплексах металлами.

Таблица 9.4. Поглощение тяжелых металлов разными образцами калькаринита в присутствии РОВ [29]

Образец	Весовое отношение твердая фаза : раствор	рН	Концентрация, мг/л			
			Cu	Zn	Pb	Cd
БО = 73 мг О ₂ /л						
Исходный раствор		5.60	0.59	1.65	0.66	0.09
Белый калькаринит, поверхность	0.01	7.67	0.09	<0.01	0.03	<0.01
	0.02	7.93	0.05	<0.01	<0.01	<0.01
	0.05	7.94	0.02	<0.01	<0.01	<0.01
Белый калькаринит, глубина 10 м	0.01	7.54	0.12	<0.01	0.03	<0.01
	0.02	7.80	0.08	<0.01	0.02	<0.01
	0.05	7.83	0.04	<0.01	0.02	<0.01
Желтый калькаринит, поверхность	0.01	7.33	0.06	0.07	0.02	<0.01
	0.02	7.70	0.04	<0.01	<0.01	<0.01
	0.05	7.83	0.02	<0.01	<0.01	<0.01
БО = 2360 мг О ₂ /л						
Исходный раствор		8.95	0.56	0.75	0.36	0.05
Белый калькаринит, поверхность	0.01	8.93	0.55	0.01	0.03	<0.01
	0.02	8.91	0.54	<0.01	0.02	<0.01
	0.05	8.87	0.54	<0.01	0.02	<0.01
Белый калькаринит, глубина 10 м	0.01	8.89	0.41	<0.01	0.05	<0.01
	0.02	8.88	0.36	<0.01	0.03	<0.01
	0.05	8.85	0.32	<0.01	0.02	<0.01
Желтый калькаринит, поверхность	0.01	8.90	0.37	<0.01	0.03	<0.01
	0.02	8.85	0.24	<0.01	0.02	<0.01
	0.05	8.76	0.18	<0.01	0.02	<0.01

Несмотря на снижение поглотительной способности калькаринита в присутствии РОВ, иммобилизация тяжелых металлов остается довольно эффективной (табл. 9.4). Наиболее существенное уменьшение поглощения с ростом содержания РОВ характерно для меди: при бихроматной

окисляемости 73 мг O₂/л и отношении твердая фаза : раствор, равном 0.05, удаление меди различными образцами калькаринита находилось в пределах 93.2–96.6%, тогда как при увеличении бихроматной окисляемости до 2360 мг O₂/л и том же отношении твердая фаза : раствор происходило снижение выведения меди до 3.6–67.9%. Для цинка, свинца и кадмия присутствие РОВ было менее значимым фактором, и для всех серий экспериментов извлечение этих элементов калькаринитом приводило к уменьшению концентраций вплоть до предела обнаружения.

Проведенные эксперименты позволяют утверждать, что калькаринит обладает способностью удалять тяжелые металлы из водных растворов до уровня ПДК, в том числе при умеренных концентрациях (<50–70 мг O₂ по БО) растворенного органического вещества. Это дает основания использовать карбонатные породы при создании искусственных геохимических барьеров, предназначенных не только для детоксикации кислых вод, образующихся при окислении сульфидных руд, но и для иммобилизации тяжелых металлов из промышленных стоков, содержащих органическое вещество.

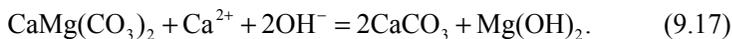
9.3.1.2. Иммобилизация фторидов

Многие производства сопровождаются сбросом сточных вод с высоким содержанием фторидов, для очистки которых применяются различные реагентные и фильтрационные технологии. В реагентных методах фториды удаляются либо путем осаждения труднорастворимого фторида кальция при добавлении извести, либо в результате соосаждения со свежееобразованными осадками гидроксилпатита, гидроксидов магния, алюминия и железа, в которых ионы F⁻ в кристаллической решетке изоморфно замещают ионы OH⁻ [10, 12, 13, 20]. В фильтрационных методах иммобилизация фторидов осуществляется по адсорбционному механизму, для чего используют активированные доломит и оксид алюминия, гидроксилпатит, измельченный до 5–15 мкм и нагретый до 100–400°C при импульсном истирании, карбонат кальция, а также искусственные сорбенты, например предварительно нейтрализованный белый шлам, получаемый при автоклавном удалении кремния из алюминатных растворов глиноземного производства, или гидролизующийся алюминийсодержащий коагулянт в присутствии соли карбоновых кислот [8–10, 18].

При больших содержаниях фторидов наиболее эффективно применение извести для осаждения фторида кальция, позволяющее добиться снижения концентрации до 7–8 мг F/л, что примерно в 10 раз выше ПДК для вод питьевого назначения. В дальнейшем часто производится реа-

гентная доочистка растворов, недостатками которой являются высокая стоимость и технологическая сложность процессов, обусловленные необходимостью создания реакционных установок или специальной обработки адсорбентов, поскольку дешевые необработанные природные сорбенты не могут обеспечить необходимую степень очистки.

Затруднения, возникающие при реагентной доочистке сточных вод после обработки известью и осаждения CaF_2 , можно преодолеть при использовании искусственного доломитового геохимического барьера, на котором происходит соосаждение фторидов с $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (бруситом), образующимся в результате взаимодействия доломита со щелочными известковыми растворами:



Иммобилизация фторидов осуществляется при изоморфном замещении $\text{F}^- \rightarrow \text{OH}^-$ в $\text{Mg}(\text{OH})_2$, причем эффективность этого процесса на порядок выше по сравнению с сорбцией, поскольку при соосаждении активной является вся образующаяся твердая фаза, а не только ее поверхностный слой.

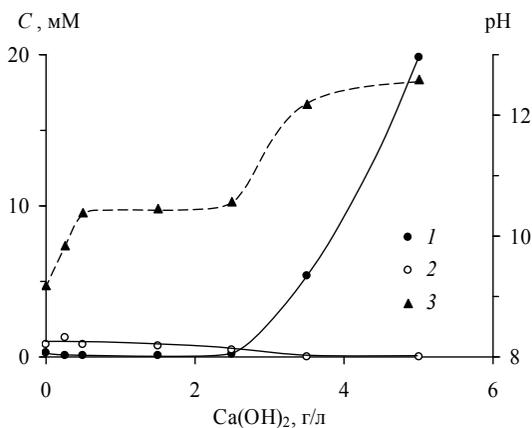


Рис. 9.3. Изменение концентраций (C) растворенных кальция (1), магния (2) и величины pH (3) при взаимодействии растворов NaF , в которые вводились переменные количества извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$, с доломитом [24]

Экспериментальное моделирование иммобилизации фторидов на доломитовом геохимическом барьере из растворов NaF , содержащих 9.5 мг F/л, в которые предварительно вводились переменные количества извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$, было проведено в [24]. Массовое отношение доломит : раствор во всех опытах составляло 1 : 100. При увеличении коли-

чества добавленного $\text{Ca}(\text{OH})_2$ наблюдалось закономерное изменение концентраций растворенных кальция и магния и ступенчатое возрастание pH (рис. 9.3). С ростом pH раствора с 9.2 до 10.5 эффективность иммобилизации фторидов увеличивалась с 13.8 до 90.8% (рис. 9.4). При pH = 10.5–10.6 остаточная концентрация фторидов соответствовала оптимальному значению для питьевой воды (0.7–0.8 мг F/л), а при pH > 12.0 достигалась максимальная величина удаления фторидов, равная 99.2% при остаточной концентрации <0.1 мг F/л.

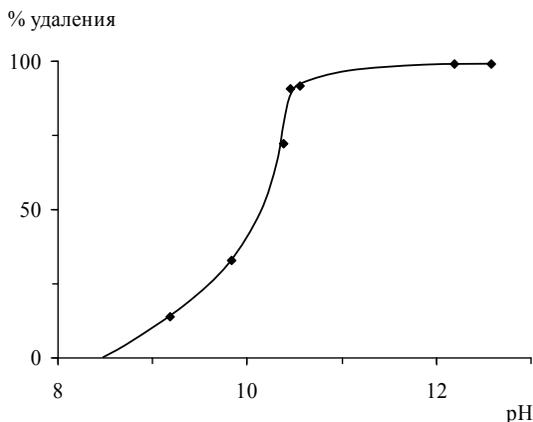


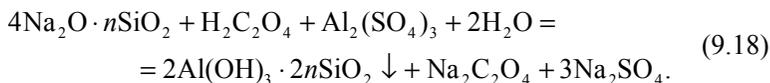
Рис. 9.4. Зависимость эффективности удаления фторидов из известковых растворов от величины pH [24]

Таким образом, иммобилизация на доломитовом геохимическом барьере может обеспечивать очистку сверхбольших объемов сточных вод от фторидов до остаточной концентрации менее 0.1 мг F/л с использованием немодифицированных природных материалов.

9.3.2. Искусственные геохимические барьеры на основе алюмосиликатных гелей

Одним из распространенных способов снижения водопроницаемости грунтовых толщ является создание экранов на основе алюмосиликатных гелей, получаемых при смешении растворов силиката натрия, сульфата алюминия и щавелевой кислоты. В ряде работ [3, 14–16, 28, 40] указывалось, что алюмосиликатные гели обладают не только противофильтрационными свойствами, но и высокой сорбционной способностью в отношении тяжелых металлов (Cu, Zn, Cd, Co, Ni, Fe, Mn) и некоторых радионуклидов (Cs-137). В связи с этим предлагалось исполь-

зовать гелеобразующие смеси для создания искусственных геохимических барьеров, препятствующих проникновению загрязняющих веществ в подземные воды. Однако применявшуюся в этих работах методику экспериментов нельзя признать вполне корректной, поскольку сорбционные свойства алюмосиликатных гелей определялись без отделения интермицеллярного раствора, содержащего большие количества сульфатов и оксалатов в соответствии с реакцией гелеобразования:



Растворенные сульфаты и особенно оксалаты дают труднорастворимые соединения со многими двухвалентными катионами, в том числе тяжелыми металлами, а также образуют прочные комплексы [18], существенно влияющие на параметры сорбционных равновесий. В процессе эксплуатации алюмосиликатных гелевых экранов происходит достаточно быстрое вымывание растворенных компонентов, и в иммобилизации загрязняющих веществ решающую роль играет твердая фаза. Без отделения интермицеллярного раствора динамические эксперименты не гарантируют точного определения поглотительной емкости гелевых барьеров, поскольку после вымывания сульфат- и оксалат-ионов растворение соответствующих новообразованных фаз будет приводить к весьма незначительному увеличению концентраций, не выходящему за пределы точности аналитических измерений (см. раздел 9.2).

Для выяснения истинной поглотительной способности алюмосиликатных гелей в [22, 25, 26] были определены параметры иммобилизации тяжелых металлов (Cu, Zn, Pb, Cd, Co, Ni, Mn), стронция и урана (VI) на отмытых образцах в широком диапазоне pH. Кроме того, проводились эксперименты по изучению иммобилизации тяжелых металлов и стронция интермицеллярным раствором.

9.3.2.1. Иммобилизация тяжелых металлов и стронция

Экспериментальное изучение сорбции тяжелых металлов и стронция на отмытом алюмосиликатном геле показало (рис. 9.5), что во всем диапазоне равновесных концентраций рассматриваемых элементов изотермы сорбции имели линейный вид:

$$\Gamma_i = K_d [i], \quad (9.19)$$

где Γ_i – удельная сорбция элемента i , мкмоль/г; $[i]$ – концентрация элемента i в равновесном с гелем растворе, мкМ; K_d – коэффициент распределения элемента i между раствором и гелем, л/г. В результате обработки экспериментальных данных по уравнению (9.19) были получены ос-

редненные значения коэффициента распределения изученных элементов для серий опытов с различной кислотностью растворов (табл. 9.5).

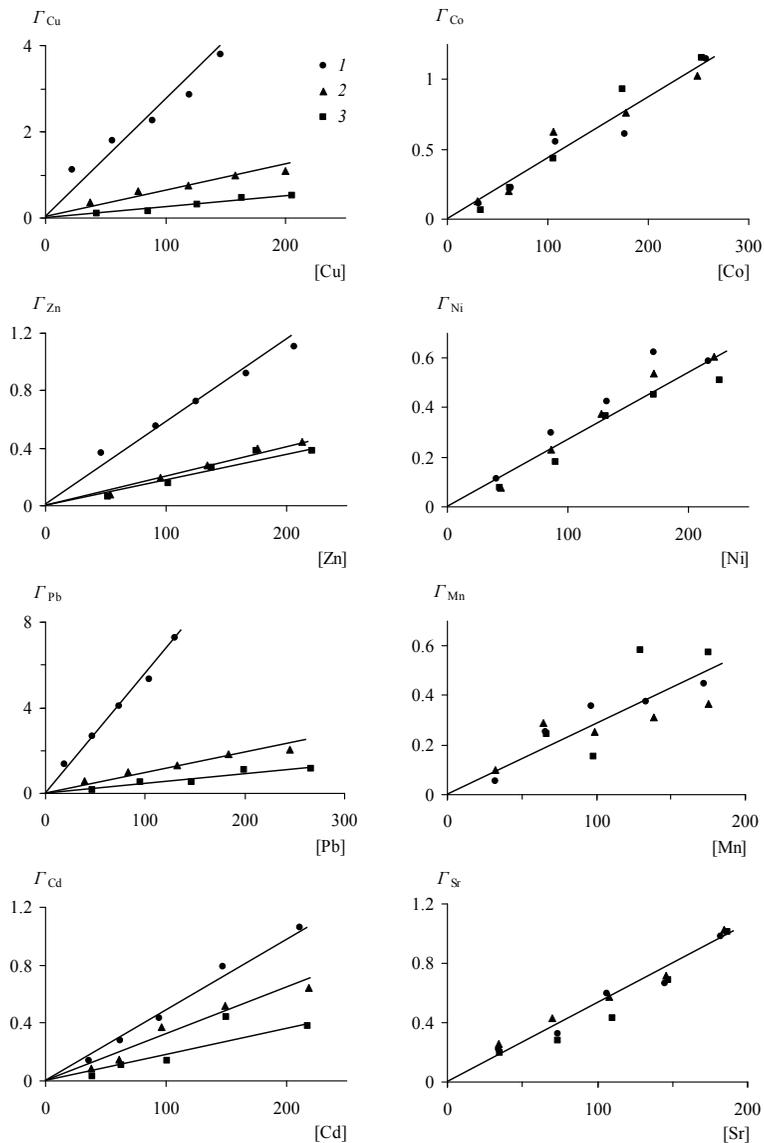


Рис. 9.5. Зависимости удельной сорбции металлов (Γ_i , мкмоль/г) на отмытом алюмосиликатном геле от их равновесных концентраций в растворе ($[i]$, мкМ) [22, 25]
 1 – pH = 6.43±0.05, 2 – pH = 4.98±0.01, 3 – pH = 3.92±0.01

Таблица 9.5. Величины коэффициента распределения тяжелых металлов и стронция между раствором и отмытым алюмосиликатным гелем [22, 25]

pH	K_d , мл/г							
	Cu	Zn	Pb	Cd	Co	Ni	Mn	Sr
6.43±0.05	26.7±3.6	5.7±0.3	54.6±2.4	4.9±0.4	4.0±0.7	3.1±0.4	3.2±0.6	5.3±0.8
4.98±0.01	7.1±1.6	2.0±0.3	11.0±2.6	3.0±0.7	4.4±0.9	2.6±0.5	2.9±1.0	5.9±1.0
3.92±0.01	2.4±0.4	1.7±0.4	4.4±1.1	1.7±0.8	3.9±1.2	2.3±0.4	3.3±1.2	4.7±0.8
3.92÷6.43	–	–	–	–	4.1±0.9	2.7±0.6	3.1±0.9	5.3±1.0

Сорбционная способность алюмосиликатных гелей в отношении тяжелых металлов сильно различается. Наибольшее поглощение во всем диапазоне pH характерно для свинца. Поглощение меди также значительно, но примерно в 2 раза менее эффективно. Сорбционное удаление цинка, кадмия, кобальта, никеля и марганца невелико: величины K_d для этих элементов не превышают 6 мл/г. Малоэффективно и удаление стронция при взаимодействии с отмытым алюмосиликатным гелем ($K_d = 5.3$ мл/г). Обращает на себя внимание тот факт, что параметры сорбционного равновесия для кобальта, никеля, марганца и стронция не зависят от кислотно-щелочных условий (табл. 9.5), тогда как эффективность поглощения меди, цинка, свинца и кадмия увеличивается при снижении кислотности среды в соответствии с линейными уравнениями связи между логарифмом K_d и величиной pH (рис. 9.6).

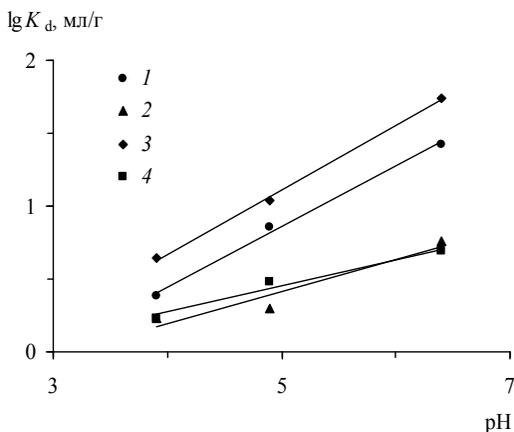


Рис. 9.6. Зависимость значений коэффициента распределения меди (1), цинка (2), свинца (3) и кадмия (4) между раствором и отмытым алюмосиликатным гелем от величины pH [22]

Образование труднорастворимых оксалатов и в некоторых случаях сульфатов двухвалентных катионов при взаимодействии с интермицеллярной жидкостью алюмосиликатных гелей может увеличивать эффективность защитных гелевых экранов на первом этапе эксплуатации. Действительно, как показали результаты экспериментов (табл. 9.6), в смеси, содержащей от 33 до 83% интермицеллярного раствора, происходило удаление 99.0–99.6% стронция, 96.1–98.6% свинца, 83.8–98.2% кадмия, 60.9–92.7% цинка и 23.9–91.1% марганца. Удаление меди, кобальта и никеля в результате осаждения собственных минеральных фаз было незначительным и при содержании интермицеллярного раствора в смеси 33–83% составляло соответственно 4.5–51.3, 8.6–27.7 и 1.1–4.8%.

Проведенные эксперименты свидетельствуют о том, что отмытые от интермицеллярного раствора алюмосиликатные гели обладают относительно высокой сорбционной способностью в отношении свинца и меди и низкой – в отношении цинка, кадмия, кобальта, никеля, марганца и стронция. Образование труднорастворимых соединений свинца, кадмия, цинка, марганца и стронция с оксалат- и сульфат-ионами, содержащимися в алюмосиликатных гелях, приводит к иммобилизации значительных количеств этих элементов даже при высокой степени разбавления интермицеллярного раствора. Для меди, кобальта и никеля осаждение собственных минеральных фаз происходит с меньшей эффективностью.

Таблица 9.6. Осаждение труднорастворимых соединений тяжелых металлов и стронция при взаимодействии с интермицеллярным раствором алюмосиликатного геля [22, 25]

Доля интермицеллярного раствора, %	pH	Cu	Zn	Pb	Cd	Co	Ni	Mn	Sr
Равновесные концентрации, мМ									
0	–	1.821	1.823	2.059	1.928	1.485	1.982	1.541	1.920
33.3	8.23	1.739	0.713	0.079	0.311	1.357	1.902	1.173	0.015
50.0	8.49	1.597	0.466	0.069	0.194	1.311	1.912	0.782	0.019
66.7	8.72	1.328	0.283	0.053	0.096	–	1.959	0.237	0.018
83.3	8.92	0.888	0.134	0.029	0.035	1.073	1.886	0.137	0.007
% удаления									
0	–	0	0	0	0	0	0	0	0
33.3	8.23	4.5	60.9	96.1	83.8	8.6	4.0	23.9	99.2
50.0	8.49	12.3	74.4	96.7	90.0	11.7	3.5	49.2	99.0
66.7	8.72	27.1	84.5	97.4	95.0	–	1.1	84.6	99.1
83.3	8.92	51.3	92.7	98.6	98.2	27.7	4.8	91.1	99.6

9.3.2.2. Иммуобилизация урана (VI)

Эксперименты по изучению иммобилизации урана (VI) алюмосиликатными гелями состояли из четырех серий, различающихся по величине pH, которая варьировалась в диапазоне от 8.1 до 9.1 путем добавления небольших количеств боратных буферных растворов с переменным соотношением буры и борной кислоты. Чтобы проанализировать возможное влияние растворенных карбонатов, с которыми уранил-ионы способны образовывать прочные комплексы, половина растворов в каждой серии экспериментов содержала 4.55 мМ NaHCO_3 .

Изотерма сорбции урана на отмытых от интермицеллярного раствора алюмосиликатных гелях при равновесных концентрациях уранил-ионов < 3 мкМ, так же как для тяжелых металлов, соответствовала линейному уравнению связи (9.19) (рис. 9.7). Для экспериментов с добавлением NaHCO_3 было характерно более эффективное поглощение урана ($K_d = 57$ мл/г) по сравнению с иммобилизацией из бескарбонатных растворов ($K_d = 36$ мл/г), однако присутствие растворенных карбонатов приводило к дополнительному увеличению pH, с чем, собственно, и могли быть связаны наблюдаемые различия.

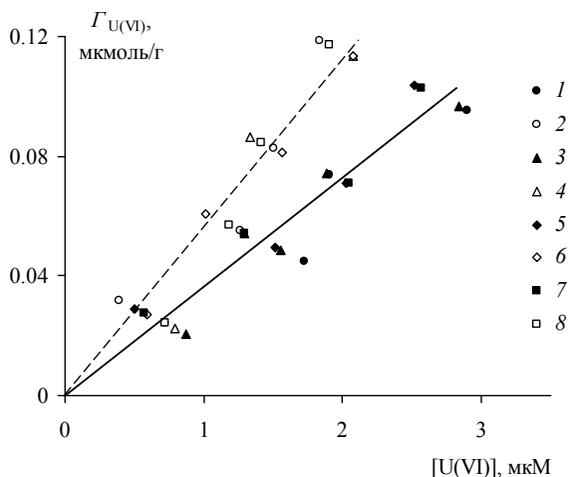


Рис. 9.7. Зависимость удельной сорбции урана (VI) на отмытом алюмосиликатном геле от равновесной концентрации уранил-ионов в растворе [26]

Здесь и на рис. 9.8: 1 – без буры, борной кислоты и NaHCO_3 ($\text{pH} = 8.12 \pm 0.02$); 2 – то же и 4.55 мМ NaHCO_3 ($\text{pH} = 8.80 \pm 0.02$); 3 – 0.45 мМ буры и 8.18 мМ борной кислоты ($\text{pH} = 8.16 \pm 0.02$); 4 – то же и 4.55 мМ NaHCO_3 ($\text{pH} = 8.60 \pm 0.02$); 5 – 1.82 мМ буры и 5.45 мМ борной кислоты ($\text{pH} = 8.60 \pm 0.01$); 6 – то же и 4.55 мМ NaHCO_3 ($\text{pH} = 8.81 \pm 0.02$); 7 – 4.54 мМ буры ($\text{pH} = 9.04 \pm 0.02$); 8 – то же и 4.55 мМ NaHCO_3 ($\text{pH} = 9.10 \pm 0.01$)

Если предположить, что влияние растворенных карбонатов на сорбцию урана сводится к снижению кислотности растворов, величина коэффициента распределения K_d в уравнении (9.19) будет некоей функцией активности ионов водорода (a_{H^+}):

$$\Gamma_{U(VI)} = k f(a_{H^+}) [U(VI)], \quad (9.20)$$

где k – коэффициент пропорциональности. Обработка экспериментальных данных показала, что присутствие растворенных карбонатов практически не влияет на параметры сорбционного равновесия, поскольку для всех серий экспериментов наблюдалась единая зависимость удельной сорбции от величины $a_{H^+}^{-0.167} [U(VI)]$ (рис. 9.8), описываемая уравнением:

$$\Gamma_{U(VI)} = 0.0015 a_{H^+}^{-0.167} [U(VI)], \quad r = 0.87, \quad (9.21)$$

в котором коэффициент распределения $K_d = 0.0015 a_{H^+}^{-0.167}$ увеличивается с ростом pH растворов.

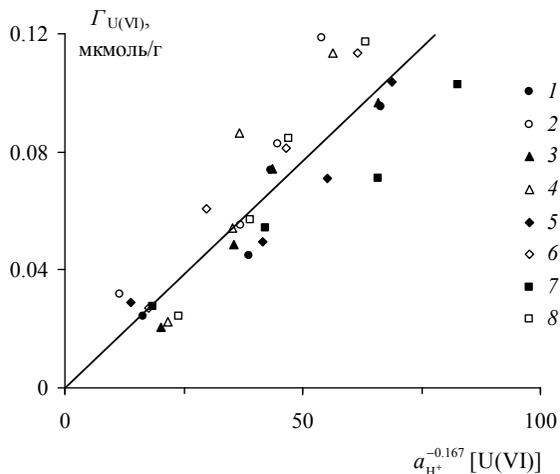


Рис. 9.8. Зависимость удельной сорбции урана (VI) на отмытом алюмосиликатном геле от величины $a_{H^+}^{-0.167} [U(VI)]$ [26]

Полученные данные свидетельствуют об относительно высокой сорбционной способности алюмосиликатных гелей в отношении урана (VI), эффективность поглощения которого возрастает при снижении кислотности растворов: величина коэффициента распределения K_d составляет 32 мл/г при pH = 8, увеличиваясь до 48 мл/г при pH = 9. При этом влияние растворенных карбонатов на поглощение урана крайне незначительно, несмотря на хорошо известное свойство уранил-ионов образовывать прочные карбонатные комплексы.

Таким образом, алюмосиликатные гелевые экраны, весьма эффективные для усиления противодиффузионных характеристик грунтов, не позволяют обеспечить прочную и длительную иммобилизацию больших количеств тяжелых металлов, стронция и урана. Более перспективными могут оказаться комплексные геохимические барьеры с использованием алюмосиликатных гелей в качестве вмещающей среды для тонкодисперсных высокоэффективных сорбентов.

9.3.3. Сорбционно-осадительные геохимические барьеры грунтовых толщ

Во многих случаях очистка сточных вод с применением химических технологий и специальной аппаратуры связана с недопустимо большими материальными, энергетическими и трудовыми затратами, что приводит к необходимости поиска других путей решения проблемы загрязнения окружающей среды. Одним из способов снижения токсичности жидких отходов в данной ситуации является использование процессов естественного самоочищения, в частности сорбционной иммобилизации загрязняющих веществ грунтовыми толщами [30, 31].

9.3.3.1. Иммобилизация мышьяка, ванадия и селена

На предприятиях теплоэнергетики, использующих угли, торф и горючие сланцы, образуется большое количество золы и шлака, в которых после нагревания до высоких температур и окисления органического вещества происходит переход многих токсичных химических элементов в форму оксидов и других соединений, достаточно хорошо растворимых в воде. Отходы тепловых электростанций после применения для удаления золы и шлака системы гидросмыва представляют собой пульпу с соотношением твердой и жидкой фаз от 1 : 10 до 1 : 30. Складирование золошлаковых отходов производится, как правило, на открытой местности без предварительной иммобилизации загрязняющих веществ, поскольку из-за больших объемов отходов это экономически невыгодно. В результате инфильтрации жидкой фазы отходов, а также растворов, образующихся при взаимодействии твердой фазы отходов с атмосферными осадками, в грунтовую толщу в основании золоотвалов проникают токсичные вещества, что вызывает загрязнение подземных, а затем и поверхностных вод. Экспериментальное изучение иммобилизации загрязняющих веществ, поступающих из золоотвалов одного из таких объектов – Рефтинской ГРЭС, было проведено в [7].

Рефтинская ГРЭС расположена в Свердловской области и является крупнейшей тепловой электростанцией Урала. В качестве основного топлива на ней используются угли Экибастузского месторождения. Для удаления золы и шлака применяется гидравлическая оборотная система. При полной мощности ГРЭС 3800 МВт объем твердых золошлаковых отходов достигает 5370 тыс. т/год. Соотношение твердой и жидкой фаз в пульпе составляет 1 : 10. Результаты анализа химического состава жидкой фазы золошлаковых отходов показали, что потенциальными загрязнителями подземных вод в районе Рефтинской ГРЭС являются селен, мышьяк и ванадий, средние концентрации которых (0.14, 0.15 и 0.35 мг/л) превышают уровень ПДК для питьевой воды соответственно в 35, 5 и 3.5 раза.

Для оценки возможности использования грунтовой толщи в районе проектируемого золоотвала в качестве сорбционного геохимического барьера были проведены фильтрационные эксперименты по моделированию процессов взаимодействия оборотной жидкой фазы золошлаковых отходов Рефтинской ГРЭС с основными разновидностями грунтов зоны аэрации: торфом, элювиальным и делювиальным суглинками. Концентрации селена, мышьяка и ванадия в модельном растворе были равны соответственно 0.12, 0.08 и 0.30 мг/л. Результаты экспериментов представлены на рис. 9.9.

Анализ полученных данных показал (табл. 9.7), что наиболее эффективным сорбционным геохимическим барьером, препятствующим проникновению загрязнителей в подземные воды, является торф. Элювиальный и делювиальный суглинки обладают значительно меньшей сорбционной способностью в отношении изучаемых элементов, что предопределяет более интенсивную миграцию загрязнителей в местах залегания этих грунтов.

Распространение загрязняющих веществ в грунтовой толще описывается уравнением микродисперсии [40], приближенное решение которого имеет вид:

$$\bar{C}(x,t) = \frac{c(x,t) - c_0}{c^0 - c_0} \approx \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{nx - vt}{2\sqrt{Dnt}} \right), \quad (9.22)$$

где $\bar{C}(x,t)$ – избыточная относительная концентрация загрязнителя в грунтовой толще на глубине x в момент времени t после начала инфильтрации сточных вод; $c(x,t)$ – концентрация загрязнителя в грунтовой толще на глубине x в момент времени t ; c_0 – фоновая концентрация в поровом растворе; c^0 – концентрация в сточных водах; n – эффективная пористость грунта; D – эффективный коэффициент дисперсии; v – скорость фильтрации.

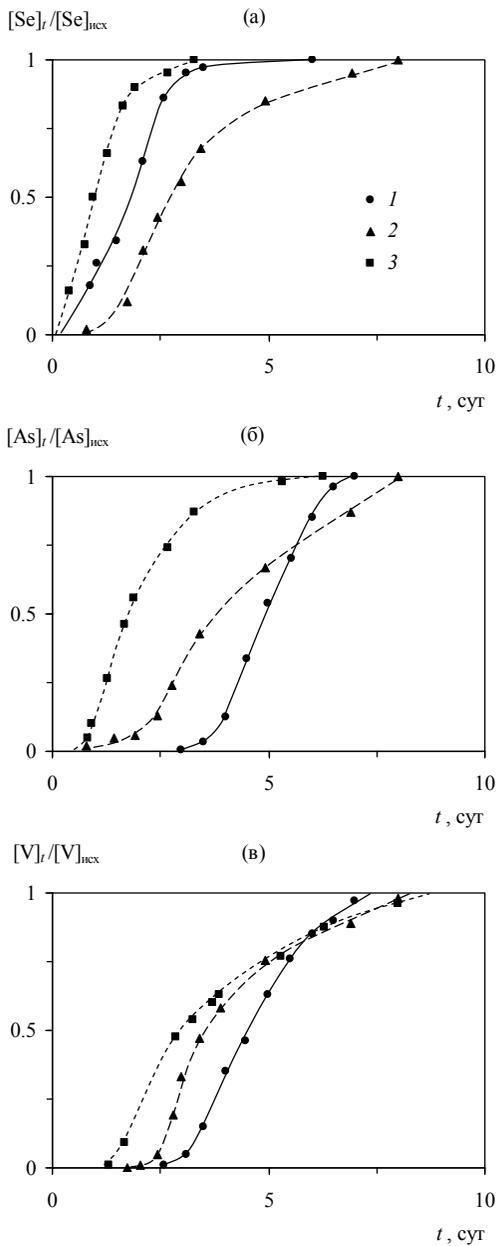


Рис. 9.9. Результаты фильтрационных экспериментов по изучению поглощательной способности торфа (1), элювиального (2) и делювиального (3) суглинков в отношении селена (а), мышьяка (б) и ванадия (в) [7]

Таблица 9.7. Величины максимального сорбционного поглощения селена, мышьяка и ванадия основными разновидностями грунтов зоны аэрации в основании золоотвала Рефтинской ГРЭС

Тип грунта	Скорость фильтрации, л/сут	Максимальная сорбция $\Gamma_{\infty(i)}$, мг/г		
		Se	As	V
Торф	0.211	0.029	0.063	0.270
Элювиальный суглинок	0.170	0.013	0.009	0.034
Делювиальный суглинок	0.170	0.004	0.006	0.034

В результате обработки экспериментальных данных по уравнению (9.22) был сделан прогноз динамики распространения селена, мышьяка и ванадия в грунтах разного литологического состава на заданный период эксплуатации золоотвала (10 лет). Расчеты показали, что грунтовая толща в основании проектируемого золоотвала практически повсеместно является надежным естественным геохимическим барьером на пути миграции выявленных загрязнителей и способна обеспечить защиту подземных вод от загрязнения как в период эксплуатации места складирования отходов, так и после его консервации. Для участка со слабой защищенностью подземных вод площадью 1000 м² было рекомендовано создание дополнительного искусственного поглощительного экрана мощностью 1.3 м, состоящего из элювиальных суглинков, широко развитых на территории золоотвала и обладающих удовлетворительной сорбционной способностью в отношении загрязнителей, присутствующих в золошлаковых отходах.

9.3.3.2. Имобилизация хрома (VI)

Шестивалентный хром (CrO_4^{2-}) является одним из наиболее токсичных и весьма распространенных антропогенных загрязнителей, вызывающих угнетение водных организмов [5, 19] и онкологические заболевания у человека и животных [4, 32, 35]. Соединения трехвалентного хрома труднорастворимы и малотоксичны.

Известно, что процесс иммобилизации хрома (VI) довольно сложен и включает в себя несколько обратимых и по крайней мере одну необратимую реакции [33]. Органическое вещество и минералы, содержащие двухвалентное железо, снижают миграционную способность хрома в результате его восстановления до труднорастворимых гидроксидов хрома (III) [34, 38, 39]. Предполагается [37], что именно этим обусловлена

связь основной массы хрома в грунтовой толще с органическим веществом и гидроксидами железа, хотя в кислой среде (при $\text{pH} < 3.5$) возможно также образование основных хроматов железа (FeONCrO_4) [39].

Иммобилизация растворенного хрома (VI) природными глинами была изучена в работе [6], результаты которой иллюстрируют применение экспериментальных методов для оценки возможности использования грунтовых толщ в качестве естественных сорбционно-осадительных геохимических барьеров на пути миграции соединений высокотоксичного шестивалентного хрома.

Эксперименты проводились с образцами каолинитовой, монтмориллонитовой и полиминеральной гжельской глин, данные об удельной площади поверхности и минералогическом составе которых приведены в разделе 3.3.1.1. Исходные растворы, помимо хромат-ионов, содержали фоновый электролит ($0.025 \text{ M NH}_4\text{Cl}$) и имели различные значения pH ($4.5\text{--}8.5$), которые устанавливались путем добавления небольших аликвот концентрированного раствора NH_4OH . В первой серии экспериментов изучалась кинетика поглощения хрома (VI) глинами при времени экспозиции 2–44 суток. Отношение твердая фаза : раствор во всех опытах было равным 1 : 1000, концентрация хромат-ионов составляла 6 мкМ. Во второй серии экспериментов время экспозиции было увеличено до 86–135 суток. Опыты из этой серии охватывали широкий диапазон отношений твердая фаза : раствор (1 : 500 – 1 : 2000) и концентраций хромат-ионов (2–10 мкМ). На протяжении времени экспозиции пробы периодически перемешивались.

Было установлено, что с течением времени концентрация растворенного хрома (VI) снижалась, не достигая постоянного значения даже за 86–135 суток. Поскольку сорбция на поверхности твердых фаз протекает достаточно быстро, а вхождение хромат-ионов в межслоевое пространство минералов маловероятно, это указывает на существование химического процесса, приводящего к удалению ионов CrO_4^{2-} из раствора.

Если предположить, что скорость реакции пропорциональна концентрации хромат-ионов в растворе ($[\text{Cr(VI)}]$, мкМ) и массе твердой фазы (m , г)

$$-\frac{d[\text{Cr(VI)}]}{dt} = k[\text{Cr(VI)}]m, \quad (9.23)$$

где t – время (сут), k – коэффициент пропорциональности, то, интегрируя (9.23) с учетом граничного условия $[\text{Cr(VI)}] = [\text{Cr(VI)}]_0$ при $t = 0$, получим:

$$[\text{Cr(VI)}] = [\text{Cr(VI)}]_0 e^{-kmt}, \quad (9.24)$$

где $[\text{Cr(VI)}]_0$ – концентрация хромат-ионов в исходном растворе.

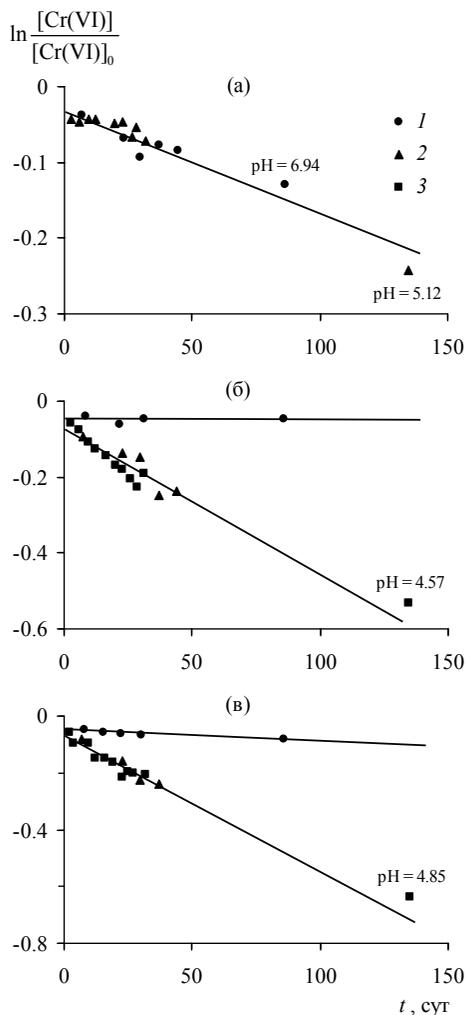


Рис. 9.10. Кинетика поглощения хромат-ионов глинами [6]

а) каолинистая глина: 1 – $pH = 6.16 \pm 0.02$, 2 – $pH = 5.60 \pm 0.05$; б) монтмориллонитовая глина: 1 – $pH = 6.25 \pm 0.05$, 2 – $pH = 5.25 \pm 0.05$, 3 – $pH = 4.35 \pm 0.03$; в) гжельская глина: 1 – $pH = 6.90 \pm 0.05$, 2 – $pH = 5.98 \pm 0.01$, 3 – $pH = 5.15 \pm 0.08$

По данным кинетических экспериментов, с увеличением времени экспозиции для всех образцов действительно происходило линейное уменьшение $\ln([Cr(VI)]/[Cr(VI)]_0)$, причем величина коэффициента k возрастала при снижении pH (рис. 9.10). Наиболее отчетливо это проявлялось для монтмориллонитовой и гжельской глин, коэффициент k для кото-

рых увеличивался соответственно с $5.8 \cdot 10^{-4}$ до $1.8 \cdot 10^{-2}$ и с $2.1 \cdot 10^{-3}$ до $2.2 \cdot 10^{-2}$ при снижении pH с 6.6 до 4.8. Поглощение хромат-ионов каолиновой глиной почти не зависело от кислотности растворов, и в диапазоне pH 5.6–6.2 коэффициент k оставался неизменным и равным $6.0 \cdot 10^{-3}$. При максимальном значении pH = 8.5 поглощение хрома (VI) изученными образцами глин отсутствовало.

Исходя из кинетики иммобилизации хромат-ионов глинами, можно предположить, что, помимо сорбционного поглощения, являющегося быстрым процессом, действует еще один, более медленный процесс, связанный, например, с восстановлением CrO_4^{2-} до труднорастворимых форм трехвалентного хрома. Восстановителями могут быть органическое вещество, в тех или иных количествах присутствующее во всех природных глинах, и двухвалентное железо, входящее в кристаллическую решетку глинистых минералов.

Для проверки данной гипотезы было определено содержание органического вещества в изучавшихся образцах по бихроматной окисляемости (БО). Для каолиновой, монтмориллонитовой и гжельской глин величины БО составили соответственно 2.76, 5.78 и 5.33 мг $\text{O}_2/\text{г}$, что согласуется с результатами кинетических экспериментов, свидетельствующих о более интенсивном поглощении хромат-ионов гжельской и монтмориллонитовой глинами по сравнению с каолиновой глиной.

В опытах с продолжительной экспозицией (86–135 суток) состояние равновесия также не было достигнуто, поэтому при обработке экспериментальных данных учитывался фактор времени.

Согласно (9.24), концентрация хромат-ионов в растворе убывает с течением времени по экспоненциальному закону пропорционально массе навески образцов глин. Если разложить e^{-kmt} в ряд и ограничиться первыми двумя его членами ($e^{-kmt} = 1 - kmt$), удельное поглощение хрома (VI) будет приближенно равно

$$\Gamma_{\text{Cr(VI)}} = \Delta[\text{Cr(VI)}] \frac{V}{m} = [\text{Cr(VI)}]_0 (1 - e^{-kmt}) \frac{V}{m} = k[\text{Cr(VI)}]_0 tV, \quad (9.25)$$

где $\Delta[\text{Cr(VI)}] = [\text{Cr(VI)}]_0 - [\text{Cr(VI)}]$ – изменение концентрации хромат-ионов в растворе, мкМ; V – объем пробы, л. Из рис. 9.11 видно, что в щелочной и нейтральной среде происходило линейное увеличение удельного поглощения хрома (VI) с ростом исходной концентрации хромат-ионов. Наименьшее поглощение, не превышавшее для всех образцов 0.1 мкмоль $\text{Cr}/\text{г}$ при исходной концентрации $\text{CrO}_4^{2-} = 10$ мкМ, отмечалось при величине pH ≈ 8.5 . Снижение pH сопровождалось увеличением поглощения хромат-ионов.

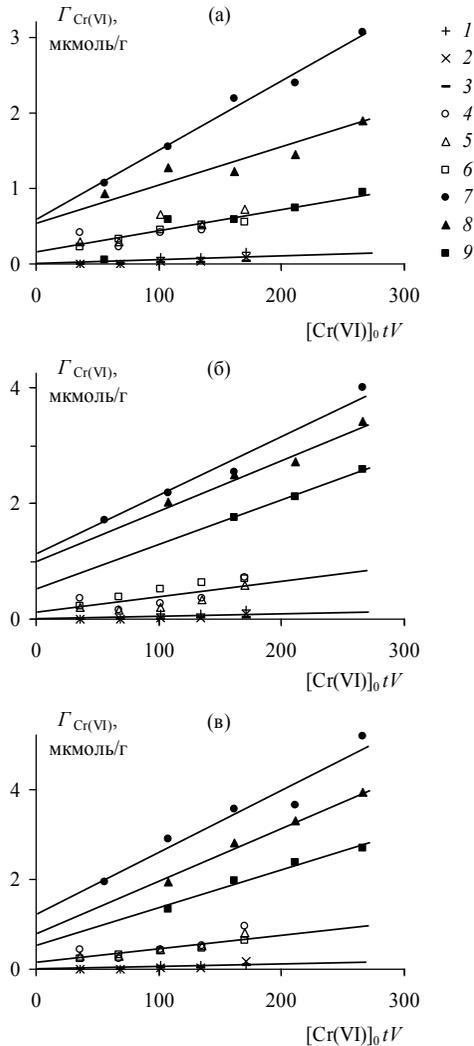


Рис. 9.11. Зависимость удельного поглощения хромат-ионов глинами от величины $[Cr(VI)]_0, \text{tV}$ при разных массах навески m [6]

а) каолинитовая глина: 1 – $\text{pH} = 8.58 \pm 0.10$, $m = 0.1$ г; 2 – то же, $m = 0.2$ г; 3 – то же, $m = 0.4$ г; 4 – $\text{pH} = 6.97 \pm 0.08$, $m = 0.1$ г; 5 – то же, $m = 0.2$ г; 6 – то же, $m = 0.4$ г; 7 – $\text{pH} = 5.06 \pm 0.10$, $m = 0.1$ г; 8 – то же, $m = 0.2$ г; 9 – то же, $m = 0.4$ г;

б) монтмориллонитовая глина: 1 – $\text{pH} = 8.38 \pm 0.10$, $m = 0.1$ г; 2 – то же, $m = 0.2$ г; 3 – то же, $m = 0.4$ г; 4 – $\text{pH} = 6.41 \pm 0.20$, $m = 0.1$ г; 5 – то же, $m = 0.2$ г; 6 – то же, $m = 0.4$ г; 7 – $\text{pH} = 4.51 \pm 0.10$, $m = 0.1$ г; 8 – то же, $m = 0.2$ г; 9 – то же, $m = 0.4$ г;

в) гжельская глина: 1 – $\text{pH} = 8.36 \pm 0.12$, $m = 0.1$ г; 2 – то же, $m = 0.2$ г; 3 – то же, $m = 0.4$ г; 4 – $\text{pH} = 6.98 \pm 0.04$, $m = 0.1$ г; 5 – то же, $m = 0.2$ г; 6 – то же, $m = 0.4$ г; 7 – $\text{pH} = 4.87 \pm 0.10$, $m = 0.1$ г; 8 – то же, $m = 0.2$ г; 9 – то же, $m = 0.4$ г

Характерной особенностью наблюдаемых зависимостей является наличие свободного члена, поскольку при малых значениях $[\text{Cr(VI)}]_0 tV$ поглощение хромат-ионов не равно нулю. Экстраполяция данных кинетических экспериментов на нулевое время также не приводит к исходной концентрации (рис. 9.10). Это дает основание полагать, что сорбционное равновесие устанавливается в течение первых нескольких дней, а дальнейшее поглощение хрома (VI) обусловлено химическим процессом. Исходя из этого, оценку истинно сорбционного поглощения хрома (VI) природными глинами можно сделать по величине свободного члена в уравнении (9.25). При $\text{pH} \approx 6.8$ наибольшей сорбционной способностью в отношении хромат-ионов (0.25 мкмоль/г) обладает каолинистая глина, тогда как сорбционное поглощение хрома монтмориллонитовой и гжельской глинами примерно в 2.5 раза менее эффективно и составляет 0.10 мкмоль/г. При $\text{pH} \approx 8.5$ сорбционное удаление хромат-ионов отсутствует и поглощение осуществляется только в результате химического взаимодействия.

Несмотря на то что в щелочной и нейтральной среде поглощение хромат-ионов глинами хорошо описывается уравнением (9.25), при низких значениях pH происходит разделение зависимости удельного поглощения от величины $[\text{Cr(VI)}]_0 tV$ на три прямые, соответствующие разным навескам образцов (рис. 9.11). Это означает, что концентрация восстановителя постоянна и не зависит от соотношения твердая фаза : раствор. Тогда изменение концентрации хромат-ионов во времени можно записать в виде

$$-\frac{d[\text{Cr(VI)}]}{dt} = k[\text{Cr(VI)}], \quad (9.26)$$

где коэффициент k включает концентрацию восстановителя. Из (9.26) следует выражение для удельного поглощения хромат-ионов:

$$\Gamma_{\text{Cr(VI)}} = \frac{k[\text{Cr(VI)}]_0 tV}{m}. \quad (9.27)$$

Данное предположение подтверждается при анализе зависимости удельного поглощения хромат-ионов от величины $[\text{Cr(VI)}]_0 tV/m$ при $\text{pH} = 4.5-5.0$ (рис. 9.12). В этом случае по значению свободного члена в уравнении (9.27) также можно оценить сорбционную способность глин в отношении хромат-ионов без учета химического процесса. При снижении pH с 6.7 до 4.7 сорбционное поглощение хрома (VI) монтмориллонитовой и гжельской глинами увеличилось более чем на порядок: с 0.10 до 1.60 и 1.50 мкмоль/г соответственно. Вместе с тем величина сорбционного поглощения хромат-ионов каолинистой глиной при снижении pH с 7.0 до 5.0 возросла менее чем в 2 раза (с 0.25 до 0.40 мкмоль/г), что

подтверждает слабую зависимость поглотительной способности этого образца от кислотности раствора, установленную в ходе кинетических экспериментов (рис. 9.10).

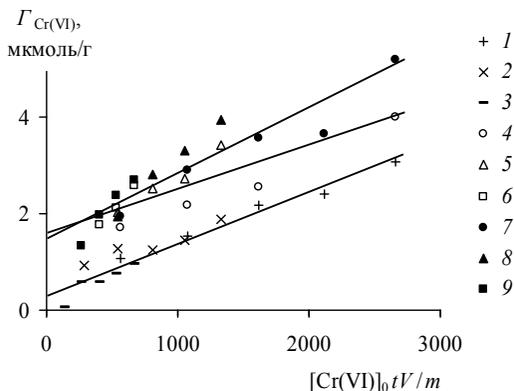


Рис. 9.12. Зависимость удельного поглощения хромат-ионов глинами от величины $[Cr(VI)]_0 tV/m$ при $pH = 4.5-5.0$ [6]

1 – каолинистая глина, $m = 0.1$ г; 2 – то же, $m = 0.2$ г; 3 – то же, $m = 0.4$ г; 4 – монтмориллонитовая глина, $m = 0.1$ г; 5 – то же, $m = 0.2$ г; 6 – то же, $m = 0.4$ г; 7 – гжельская глина, $m = 0.1$ г; 8 – то же, $m = 0.2$ г; 9 – то же, $m = 0.4$ г

Отсутствие зависимости поглощения хромат-ионов от массы образцов глин при низких значениях pH возможно в том случае, если процесс восстановления идет в растворе и концентрация восстановителя определяется растворимостью какой-либо твердой фазы. Можно предположить, что восстановление CrO_4^{2-} происходит при участии гуминовых кислот, растворимость которых в кислой среде уменьшается, или в результате реакции с Fe^{2+} , концентрация которого в кислой области контролируется растворимостью какой-либо минеральной фазы, содержащей двухвалентное железо.

Для проверки этих предположений были проведены дополнительные эксперименты по определению бихроматной окисляемости и концентрации двухвалентного железа в растворах, равновесных с глинами. Величина pH и отношение твердая фаза : раствор в опытах варьировались соответственно в интервалах 3.1–8.3 и 1 : 500 – 1 : 2000. В экспериментах, где анализировалась концентрация двухвалентного железа, использовались растворы, из которых был предварительно удален кислород. В течение 10 суток пробы ежедневно перемешивались, после чего в фильтрате определялись величины pH, бихроматной окисляемости и концентрация двухвалентного железа.

Измерения бихроматной окисляемости в равновесных с глинами растворах показали, что для каолинитовой и гжельской глин величина БО практически не зависела от массы навески во всем диапазоне рН, тогда как для монтмориллонитовой глины в щелочной области (при рН = 8.2) происходило увеличение бихроматной окисляемости растворов пропорционально массе навески твердой фазы (рис. 9.13). Отсюда следует, что наблюдаемые зависимости не могут объяснить изменение кинетики поглощения хромат-ионов при низких значениях рН.

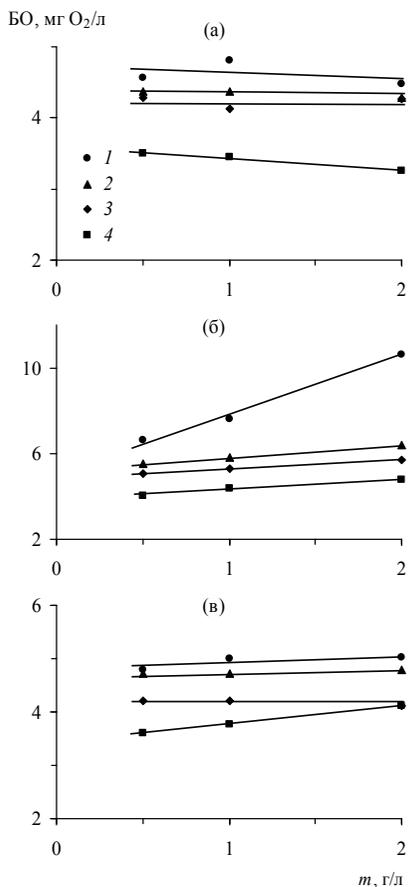


Рис. 9.13. Зависимость бихроматной окисляемости равновесных с глинами растворов от массы навески образцов [6]

а) каолинитовая глина: 1 – рН = 8.38 ± 0.07 , 2 – рН = 7.24 ± 0.01 , 3 – рН = 6.74 ± 0.20 , 4 – рН = 3.10 ± 0.07 ; б) монтмориллонитовая глина: 1 – рН = 8.20 ± 0.20 , 2 – рН = 6.75 ± 0.05 , 3 – рН = 6.20 ± 0.20 , 4 – рН = 3.10 ± 0.04 ; в) гжельская глина: 1 – рН = 8.45 ± 0.01 , 2 – рН = 6.84 ± 0.05 , 3 – рН = 6.16 ± 0.02 , 4 – рН = 3.10 ± 0.01

Более информативными оказались результаты измерений концентрации двухвалентного железа. Как видно из рис. 9.14, зависимости концентрации растворенного железа (II) от массы навески глин имели принципиально иной характер. При $\text{pH} = 4.2$ концентрация железа (II) была близка к постоянной величине, однако в интервале $\text{pH} = 6.0\text{--}8.3$ наблюдалось линейное увеличение концентрации железа с ростом массы навески. Поэтому различие механизмов поглощения хромат-ионов в кислой и щелочной среде, вероятнее всего, связано с участием в восстановлении хрома (VI) растворенного двухвалентного железа.

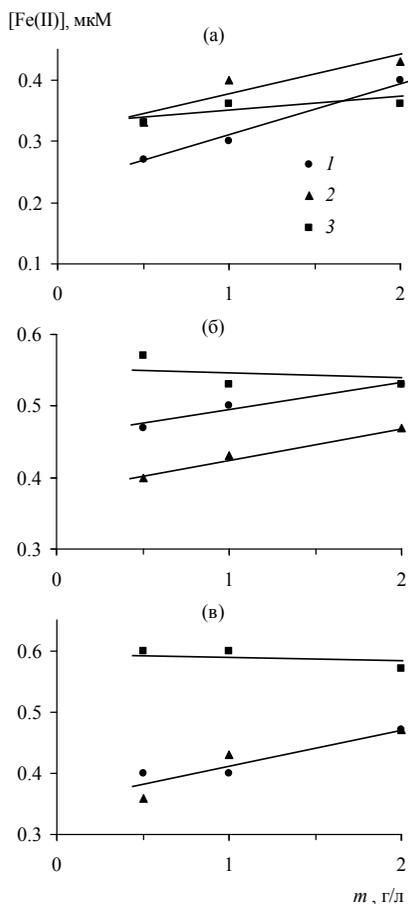


Рис. 9.14. Зависимость концентрации растворенного двухвалентного железа в равновесии с каолинитовой (а), монтмориллонитовой (б) и гжельской (в) глинами от массы навески образцов [6]

1 – $\text{pH} = 8.31 \pm 0.03$, 2 – $\text{pH} = 5.95 \pm 0.05$, 3 – $\text{pH} = 4.17 \pm 0.04$

Таким образом, из экспериментальных данных следует, что поглощение хромат-ионов природными глинами осуществляется в результате сочетания процессов сорбции и химического взаимодействия. Сорбционное поглощение происходит достаточно быстро (в течение нескольких суток), но имеет второстепенное значение. Химическое взаимодействие, которое обеспечивало удаление хромат-ионов на протяжении всего эксперимента (135 суток), связано с образованием соединений трехвалентного хрома при участии примесей-восстановителей (органического вещества и двухвалентного железа), содержащихся в природных глинах.

В щелочной области (при $\text{pH} = 8.5$) сорбционное поглощение отсутствует, и иммобилизация хромат-ионов происходит только благодаря химическому взаимодействию. С увеличением кислотности растворов роль сорбции заметно возрастает: при снижении pH с 6.7 до 4.7 величина сорбционного поглощения хромат-ионов монтмориллонитовой и гжельской глинами увеличивается более чем на порядок, каолиновой глиной – в 1.6 раза.

Сами по себе глины малоэффективны при создании искусственных геохимических барьеров для защиты подземных вод от загрязнения высокотоксичными соединениями хрома (VI), однако в случае присутствия больших количеств примесей-восстановителей их эффективность может существенно повыситься.

9.4. ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 9

1. *Бортникова С.Б., Гаськова О.П., Айрияц Ф.Ф.* Техногенные озера. Формирование, развитие и влияние на окружающую среду. Новосибирск: Изд-во СО РАН филиал "ГЕО", 2003. 120 с.
2. *Бортникова С.Б., Гаськова О.П., Бессонова Е.П.* Геохимия техногенных систем. Новосибирск: Изд-во СО РАН филиал "ГЕО", 2006. 169 с.
3. *Боткин С.Н., Лапицкий С.А., Малащенко З.П. и др.* Изучение процессов сорбции тяжелых металлов из растворов солей при их фильтрации через гель силикатного раствора // Защита подземных вод от загрязнения в районах проектируемых и действующих хвостохранилищ. М.: Изд-во МГУ, 1992. С. 61–82.
4. Введение в геогигиену. М.-Л.: Наука, 1966. 324 с.
5. *Даллакян Г.А., Корсак М.Н., Никифорова Е.П.* Исследование воздействия цинка, хрома и кадмия на продукцию фитопланктона // Водные ресурсы. 1988. № 1. С. 83–90.
6. *Ефимова Л.Е., Савенко А.В., Сергеев В.И.* Иммобилизация хромат-ионов глинистыми минералами // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2001. № 5. С. 34–41.

7. *Жариков В.А., Сергеев В.И., Шимко Т.Г., Савенко А.В. и др.* Использование природных и искусственных геохимических барьеров для предотвращения антропогенного загрязнения окружающей среды: эксперимент и практика // Глобальные изменения природной среды–2001. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. С. 333–430.
8. *Жулин Н.В.* Способ очистки сточных вод от фтора // Патент России № 2068395 от 27.10.1996 г.
9. *Истомин С.П., Плеханов И.Г., Заруба А.А.* Способ удаления фтора из фторсодержащих растворов // Патент России № 2042626 от 27.08.1995 г.
10. *Клячко В.А., Апельцин И.Э.* Очистка природных вод. М.: Изд-во литры по строительству, 1971. 579 с.
11. *Колотов Б.А.* Гидрогеохимия рудных месторождений. М.: Недра, 1992. 193 с.
12. *Корабельников В.М., Рапопорт Я.Д., Николадзе Г.И., Ломако С.В.* Способ обесфторивания природных вод // Авторское свидетельство СССР № 947066 от 30.07.1982 г.
13. *Кульский Л.А.* Теоретические основы и технология кондиционирования воды. Киев: Наукова думка, 1980. 564 с.
14. *Лапицкий С.А., Малащенко З.П., Сергеев В.И.* Исследования свойств силикатных гелей при их использовании в качестве сорбентов тяжелых металлов из техногенных потоков загрязнения // Защита подземных вод от загрязнения в районах проектируемых и действующих хвостохранилищ. М.: Изд-во МГУ, 1992. С. 53–61.
15. *Лапицкий С.А., Сапожников Ю.А.* Исследование адсорбции цезия-137 алюмосиликатными гелями // Сб. тез. докл. XIV российского совещания по экспериментальной минералогии. 2–4 октября 2001 г. Моск. обл., Черноголовка. С. 298.
16. *Лапицкий С.А., Сергеев В.И., Шимко Т.Г.* Способ удержания тяжелых металлов, мигрирующих в техногенных потоках загрязнения // Патент России № 2050334 от 20.12.1995 г.
17. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.
18. *Луцкая Л.П., Бураев М.Э., Гроо Э.Н. и др.* Способ очистки сточных вод от фтора // Патент России № 2036844 от 09.06.1995 г.
19. *Мур Дж., Рамамурти С.* Тяжелые металлы в природных водах: контроль и оценка влияния. М.: Мир, 1987. 285 с.
20. *Мусалев Н.С., Попов В.В., Степанов В.К.* Способ очистки сточных вод от фтора // Авторское свидетельство СССР № 1244103 от 15.07.1986 г.
21. *Перельман А.И.* Геохимия. М.: Высшая школа, 1989. 527 с.

22. *Савенко А.В.* Экспериментальное изучение поглощения тяжелых металлов алюмосиликатными гелями // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2005. № 1. С. 18–22.
23. *Савенко А.В.* Сорбционно-осадительная иммобилизация тяжелых металлов на сульфитном геохимическом барьере // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2005. № 6. С. 66–71.
24. *Савенко А.В.* Соосаждение фтора с гидроксидом магния на доломит-кальцит-бруситовом геохимическом барьере // Сб. тез. докл. Международн. науч. конф. “Эколого-экономические проблемы освоения минерально-сырьевых ресурсов”. 18–20 декабря 2005 г. Пермь, 2005. С. 84–85.
25. *Савенко А.В., Латицкий С.А.* Перспективы использования геохимических барьеров на основе алюмосиликатных гелей для защиты подземных вод от загрязнения // Сб. докл. Международн. научно-методич. конф. “Экология – образование, наука и промышленность”. 23–25 января 2002 г. Ч. 2. Белгород, 2002. С. 116–124.
26. *Савенко А.В., Латицкий С.А.* Сорбция уранил-ионов на алюмосиликатных гелях // Радиохимия. 2002. Т. 44. № 5. С. 445–447.
27. Санитарные правила и нормы 2.1.4.559-96. М.: Минздрав РФ, 1997. 42 с.
28. *Сергеев В.И.* Инженерно-геологические основы оптимизации инъекционного закрепления грунтов // Дисс. ... докт. геол.-мин. наук. М.: Геол. ф-т МГУ, 1986. 396 с.
29. *Сергеев В.И., Савенко А.В., Гатто Л.* Использование калькаринита для удаления тяжелых металлов из вод, содержащих растворенное органическое вещество // Геоэкология. 2000. № 3. С. 229–233.
30. *Сергеев В.И., Сквалецкий М.Е., Кулешова М.Л.* Оценка грунтовой толщи как естественного геохимического барьера на пути миграции токсичных загрязнителей // Труды программы “Университеты России”. М.: Изд-во МГУ, 1993. С. 285–296.
31. *Сергеев В.И., Шимко Т.Г., Кулешова М.Л. и др.* Количественная оценка грунтовой толщи как геохимического барьера // Геохимические барьеры в зоне гипергенеза. М.: Изд-во МГУ, 2002. С. 334–346.
32. *Уильямс Д.* Металлы жизни. М.: Мир, 1975. 236 с.
33. *Amacher M.C., Selim H.M., Iskander I.K.* Kinetics of chromium (VI) and cadmium retention in soils: A nonlinear multireaction model // Soil Sci. Soc. Amer. J. 1988. V. 52. № 2. P. 398–408.
34. *Buerge I.I., Hug S.I.* Influence of organic ligands on chromium (VI) reduction by iron (II) // Environ. Sci. and Technol. 1998. V. 32. № 14. P. 2092–2099.
35. *Craig P.J.* Chemical species in industrial discharges and effluents // The Importance of Chemical “Speciation” in Environmental Processes. Heidelberg: Springer-Verlag, 1986. P. 443–464.

36. *Garrett W.D.* Collection of slick-formed materials from ocean surface // *Limnol. and Oceanogr.* 1965. V. 16. № 4. P. 602–604.
37. *Nikolaidis N.P., Robbins G.A., Scherer M. et al.* Vertical distribution and partitioning of chromium in a glaciofluvial aquifer // *Ground Water Monit. and Rem.* 1994. V. 14. № 3. P. 150–159.
38. *Olazabal M.A., Nikolaidis N.P., Suib S.A., Madariaga J.M.* Precipitation equilibria of the chromium(VI)/iron(III) system and spectroscopic characterization of the precipitates // *Environ. Sci. and Technol.* 1997. V. 31. № 10. P. 2898–2902.
39. *Peterson M.L., Brown G.E., Parks G.A.* Direct XAFS evidence for heterogeneous redox reaction at the aqueous chromium/magnetite interface // *Colloids and Surface.* 1996. V. 107. № 1. P. 77–88.
40. *Sergeev V.I.* Methods for estimating the properties of soils as geochemical barriers for heavy metals // *ITC Journal.* 1994. № 1. P. 29–33.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Глава 1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РАСТВОРЕННЫХ ВЕЩЕСТВ.....	6
1.1. Теоретическое введение.....	6
1.2. Методы экспериментального изучения взаимодействия растворенных веществ	11
1.3. Примеры экспериментального изучения взаимодействия растворенных веществ	20
1.3.1. Физико-химическое состояние ртути (I) и ртути (II) в морской воде.....	20
1.3.2. Степень комплексованности ионов магния в морской воде	25
1.3.3. Степень комплексованности ионов фтора в морской воде	27
1.3.4. Константы диссоциации сероводородной и фтористо- водородной кислот в морской воде	32
1.4. Литература к главе 1.....	36
Глава 2. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И РАСТВОРЕНИЕ МИНЕРАЛОВ.....	38
2.1. Теоретическое введение.....	39
2.2. Методы экспериментального изучения процессов кристаллизации и растворения минералов.....	42
2.3. Примеры экспериментального изучения процессов кристаллизации и растворения минералов.....	57
2.3.1. Растворение минералов при выветривании	57
2.3.1.1. Мобилизация алюминия при закислении поверхностных вод.....	58
2.3.1.2. Растворение минералов фульвовыми и гуминовыми кислотами	61
2.3.1.3. Моделирование выветривания в аппаратах Соклетта	65
2.3.1.4. Натурные эксперименты	68
2.3.2. Образование аутигенных минералов в океане.....	70
2.3.2.1. Фосфориты.....	71
2.3.2.2. Железомарганцевые конкреции	81
2.4. Литература к главе 2.....	85
Глава 3. СОРБЦИЯ И ДЕСОРБЦИЯ	90
3.1. Теоретическое введение.....	90
3.2. Методы экспериментального изучения процессов сорбции–десорбции	94

3.3. Примеры экспериментального изучения процессов сорбции–десорбции	104
3.3.1. Сорбционно-десорбционные процессы на геохимическом барьере река–море	104
3.3.1.1. Фтор и бор	105
3.3.1.2. Уран и ртуть	113
3.3.2. Сорбционный механизм накопления фосфора в океанских железомарганцевых конкрециях	121
3.3.3. Поглощение урана океанскими фосфоритами	126
3.4. Литература к главе 3	128
Глава 4. СООСАЖДЕНИЕ	131
4.1. Теоретическое введение	131
4.2. Методы экспериментального изучения процессов соосаждения	133
4.3. Примеры экспериментального изучения процессов соосаждения	134
4.3.1. Соосаждение фосфатов с карбонатом кальция	134
4.3.1.1. Соосаждение фосфатов с CaCO_3 в пресных водах в условиях интенсивного фотосинтеза	134
4.3.1.2. Соосаждение фосфатов с CaCO_3 в поровых водах морских и океанских осадков	138
4.3.2. Соосаждение стронция с карбонатом кальция в зоне смешения речных и морских вод	141
4.3.3. Соосаждение микроэлементов с гидроксидом железа в подводных гидротермальных плюмах	147
4.3.4. Распределение брома между галитом и рапой в процессе галогенеза	159
4.4. Литература к главе 4	161
Глава 5. ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ	165
5.1. Теоретическое введение	165
5.2. Методы экспериментального изучения фотохимических процессов	167
5.3. Примеры экспериментального изучения фотохимических процессов	168
5.3.1. Фотохимическая фиксация растворенного в воде атмосферного азота	168
5.3.2. Фотохимическая деструкция растворенного органического вещества	169

5.3.3. Фотохимические редокс-процессы в системе хром (III) – хром (VI) в водной среде	171
5.3.3.1. Катализируемое железом (III) фотохимическое восстановление растворенного хрома (VI) оксалатом	172
5.3.3.2. Фотохимическое окисление растворенного хрома (III) в присутствии железа (III)	174
5.3.4. Фотохимическое восстановление марганца (IV) в водной среде	178
5.3.5. Фотохимическое окисление марганца (II) в присутствии железа (II) в водной среде	180
5.4. Литература к главе 5.....	182
Глава 6. БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ.....	183
6.1. Теоретическое введение.....	183
6.2. Методы экспериментального изучения биогеохимических процессов.....	186
6.3. Примеры экспериментального изучения биогеохимических процессов.....	187
6.3.1. Геохимический контроль биологической продуктивности водных экосистем.....	187
6.3.2. Микробиологическая деструкция органического детрита	192
6.3.2.1. Аэробная и анаэробная деструкция пресноводного планктона	192
6.3.2.2. Деструкция фекальных пеллет зоопланктона в морской воде	195
6.3.3. Распределение химических элементов между организмами и окружающей средой.....	197
6.3.4. Биологическая мобилизация химических элементов	199
6.3.4.1. Микробиологическое выветривание	199
6.3.4.2. Микробиологическое растворение тонкодисперсного золота	206
6.3.5. Биогенное минералообразование.....	207
6.3.5.1. Микробиологическая трансформация минералов свинца в зоне окисления сульфидных месторождений	208
6.3.5.2. Микробиологическое образование оксидов марганца (IV)	209
6.3.5.3. Микробиологическое формирование микрозонального профиля оксидов марганца (IV) и железа (III) в донных отложениях озер.....	213
6.3.6. Изучение биогеохимических процессов в водных экосистемах.....	214

6.3.7. Экспериментальное определение токсичности растворенных веществ.....	218
6.3.8. Выделение летучих веществ растениями.....	220
6.4. Литература к главе 6.....	221
Глава 7. ПРОЦЕССЫ МАССОПЕРЕНОСА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ВОДА–ВОЗДУХ.....	225
7.1. Теоретическое введение.....	225
7.2. Методы экспериментального изучения процессов массопереноса на границе раздела вода–воздух.....	230
7.3. Примеры экспериментального изучения процессов массопереноса на границе раздела вода–воздух.....	235
7.3.1. Скорость газообмена между водоемами и атмосферой.....	235
7.3.2. Физическое испарение солей морской воды.....	241
7.3.3. Фракционирование химических элементов при образовании морских аэрозолей.....	242
7.4. Литература к главе 7.....	243
Глава 8. ПРОЦЕССЫ МАССОПЕРЕНОСА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ВОДА–ДНО.....	246
8.1. Теоретическое введение.....	246
8.2. Методы экспериментального изучения процессов массопереноса на границе раздела вода–дно.....	249
8.3. Примеры экспериментального изучения процессов массопереноса на границе раздела вода–дно.....	252
8.3.1. Поступление растворенного кремнезема в морскую воду из донных отложений.....	252
8.3.2. Измерение потоков растворенных компонентов на границе раздела вода–дно в естественных условиях.....	253
8.3.3. Изучение процессов мобилизации и иммобилизации растворенных компонентов на границе раздела вода–дно с помощью радиотрассеров.....	256
8.4. Литература к главе 8.....	258
Глава 9. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИНЖЕНЕРНОЙ ГЕОХИМИИ.....	260
9.1. Теоретическое введение.....	260
9.2. Методы экспериментального изучения миграции химических элементов на природных и искусственных геохимических барьерах.....	265

9.3. Примеры экспериментального изучения миграции химических элементов на природных и искусственных геохимических барьерах	269
9.3.1. Карбонатный геохимический барьер.....	269
9.3.1.1. <i>Иммобилизация тяжелых металлов</i>	269
9.3.1.2. <i>Иммобилизация фторидов</i>	273
9.3.2. Искусственные геохимические барьеры на основе алюмосиликатных гелей	275
9.3.2.1. <i>Иммобилизация тяжелых металлов и стронция</i>	276
9.3.2.2. <i>Иммобилизация урана (VI)</i>	280
9.3.3. Сорбционно-осадительные геохимические барьеры грунтовых толщ.....	282
9.3.3.1. <i>Иммобилизация мышьяка, ванадия и селена</i>	282
9.3.3.2. <i>Иммобилизация хрома (VI)</i>	285
9.4. Литература к главе 9.....	294

Научное издание

Савенко Виталий Савельевич
Савенко Алла Витальевна

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ
ИЗУЧЕНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ
ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

Редактор *Н.Б. Пурганская*

Подписано к печати 19.11.2009
Формат 62x94 1/16. Бумага офсет № 1, 80 г/м²
Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Уч.-изд. л. 25,0
Тираж 400 экз.
Тип. ВТИИ. г. Москва. Зак. № .

Издательство ГЕОС
125315, Москва, 1-й Амбулаторный пр., 7/3-114
Тел./факс: (499) 152-19-14, (495) 959-35-16
E-mail: geos@ginras.ru
Web-сайт: www.geos-books.ru