

УДК 551.464.1

МАТЕРИКОВЫЙ СТОК ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ КАК ИСТОЧНИК РАСТВОРЕННОГО КАЛЬЦИЯ В ОКЕАНЕ

© 2014 г. А. В. Савенко¹, В. С. Савенко²¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, географический факультет

e-mail: Alla_Savenko@rambler.ru

Поступила в редакцию 16.01.2013 г., после доработки 24.10.2013 г.

Экспериментально установлено, что при взаимодействии терригенного материала (донных отложений пресноводного озера) с растворами, имитирующими поровые воды осадков высокопродуктивных районов океана, наблюдается переход кальция из твердой фазы в растворенное состояние. Этот кальций впоследствии может связывать автохтонную CO_2 , образующуюся в океане при окислении органического вещества. По данным трехнедельного эксперимента, из 1 г терригенного материала в поровые растворы в среднем выделяется ~ 2.3 мг Ca^{2+} , что соответствует вовлечению в реакцию только самых поверхностных слоев зерен твердой фазы. С учетом реальной скорости гальмиролиза частиц силикатов терригенного материала (n мкм/год) при величине материкового стока твердых веществ, равной 16 млрд т/год, количество растворенного кальция, поступающего в океан в результате трансформации терригенного осадочного материала на стадии диагенеза, составляет не менее 250–440 млн т/год. Эти величины в 3–5 раз превышают количество кальция в материковом стоке растворенных веществ, связанного с выветриванием силикатов и способного, в отличие от кальция, являющегося продуктом растворения карбонатных пород, образовывать в океане карбонатные осадки при взаимодействии с автохтонной CO_2 .

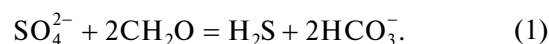
DOI: 10.7868/S0030157414030125

Как следует из рассмотрения современного геохимического баланса органического и неорганического углерода в океане, основным внутриводоемным процессом является окисление органического вещества с последующим переходом образующегося неорганического углерода в состав карбонатных осадков [8]. При этом, поскольку количество растворенных форм кальция и магния, необходимое для перевода продуктов окисления органического углерода в карбонатные осадки, более чем в 2 раза превышает поступление этих элементов с материковым стоком, в океане должен иметься мощный источник реакционноспособных кальция и магния.

Ранее авторами было показано [6], что при взаимодействии свежего пирокластического материала с морской водой происходит выщелачивание кальция из твердой фазы, но этот процесс не может полностью компенсировать дефицит кальция, вытекающий из баланса углерода в океане. Можно предположить, что кальций также выщелачивается из терригенных силикатов, поступающих в океан в составе материкового стока твердых веществ в количестве, значительно превышающем поступление пирокластического материала.

Наиболее интенсивно окисление органического вещества протекает в донных отложениях

высокопродуктивных районов океана, где в условиях большой скорости осадконакопления основным окислителем выступают сульфаты:



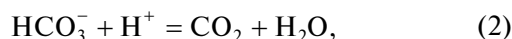
В процессе сульфатредукции (1) происходит эквивалентное замещение сульфатов на карбонатную щелочность. При этом в поровых водах осадков высокопродуктивных районов океана наблюдается увеличение карбонатной щелочности до 20–30 мг-экв/л и выше, которое в большинстве случаев не сопровождается образованием твердых фаз карбонатов кальция и магния вследствие высокого парциального давления CO_2 , вызывающего увеличение кислотности среды до $\text{pH} < 7.5$. В этих условиях теоретически становится возможным переход части кальция терригенных силикатов в растворенное состояние. Целью настоящей работы являлась экспериментальная проверка данной гипотезы.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве терригенного материала в опытах использовали образец бурого ила, отобранный из оз. Песьво Удомельского района Тверской области, минеральный и гранулометрический составы

которого приведены в табл. 1 и 2. Растворы, имитирующие поровые воды осадков высокопродуктивных районов океана, по составу соответствовали нормальной морской воде с соленостью 35‰ (табл. 3) за исключением бикарбонатов и сульфатов, содержание которых изменялось согласно стехиометрии реакции сульфатредукции (табл. 4).

Эксперименты проводили в герметично закрывающихся полипропиленовых бутылках объемом 368 мл, в которые вносили по 200 мл поровых растворов одной из модификаций и добавляли навески (0.2, 0.4, 1.0, 2.0 или 4.0 г) растертого образца озерного ила. Для предотвращения выпадения осадка CaCO_3 в условиях повышенной карбонатной щелочности вводили небольшие аликвоты (0.1–0.5 мл) 1 М HCl , после чего емкости быстро герметично закрывали. Концентрацию HCl рассчитывали таким образом, чтобы количество углекислоты, выделившейся в результате реакции



соответствовало парциальному давлению CO_2 (P_{CO_2}) в 168 мл газовой фазы, обеспечивающему величину $\text{pH} \approx 7.5$. При расчете равновесия (2):

$$K_r'K_1' = \frac{a_{\text{H}^+}[\text{HCO}_3^-]}{P_{\text{CO}_2}}, \quad (3)$$

использовали значения констант Генри (K_r') и первой степени диссоциации угольной кислоты (K_1') в морской воде, равные 0.029 и 1.0×10^{-6} [5].

В течение 3 недель пробы непрерывно перемешивали по 8–10 ч в сутки на шейкере при температуре $22 \pm 1^\circ\text{C}$, после чего фильтровали через мембранный фильтр 0.22 мкм. В фильтрате и исходных растворах определяли величины pH и карбонатной щелочности (Alk) соответственно потенциометрическим и объемным ацидиметрическим методами, концентрации кальция и магния объемным трилонометрическим методом и содержание кремния колориметрическим методом с молибдатом аммония [4]. Погрешность измерений pH не превышала ± 0.005 ед.; карбонатной щелочности, содержания кальция и магния (по двум параллельным измерениям) — $\pm 1\%$; концентрации кремния — $\pm 3\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментов представлены в табл. 5, из которой видно, что взаимодействие донных отложений пресноводного озера с растворами, имитирующими поровые воды осадков высокопродуктивных районов океана, приводит к увеличению концентраций растворенных кальция и кремния с ростом массового отношения твердая фаза : раствор во всем изученном диапа-

Таблица 1. Минеральный состав ила оз. Песьво

Минеральная фаза	% от суммы
Смектит	1.3
Смешаннослойный слюда–смектит, упорядоченный с соотношением пакетов слюды и смектита, равным: ~65 : 35	1.3
~85 : 15	10.6
Гидрослюда	32.5
Каолинит	15.6
Магнезиально-железистый хлорит	6.3
Кварц	19.3
Калиевый полевой шпат	8.7
Плагиоклаз	4.4

Таблица 2. Гранулометрический состав ила оз. Песьво

Размер частиц, мкм	Интегральный объем, %
≤ 0.5	0.30
≤ 1	1.26
≤ 5	8.94
≤ 10	15.65
≤ 50	59.50
≤ 100	84.53
≤ 250	96.46
≤ 500	99.31
≤ 600	99.75
≤ 700	99.97
≤ 800	100
≤ 900	100
≤ 1000	100

зоне карбонатной щелочности. При этом зависимость изменения концентрации кальция в растворе ($\Delta[\text{Ca}]$, мг-экв/л) от массы навески осадка (m , г/л) была общей для всех опытов (рис. 1) и описывалась линейным уравнением

$$\Delta[\text{Ca}] = 0.1144m, \quad (4)$$

согласно которому из 1 г осадка в раствор переходит 0.1144 мг-экв, или 2.3 мг Ca .

Поскольку величина щелочности в каждой серии экспериментов оставалась практически неизменной, растворы не были пересыщены по CaCO_3 ¹ и полученные данные соответствуют процессу выщелачивания кальция из терригенных сили-

¹ Недосыщенность поровых растворов по CaCO_3 как при низких, так и при высоких величинах карбонатной щелочности — обычное явление для донных отложений океанов и морей.

Таблица 3. Приготовление и состав искусственной морской воды с соленостью 35‰ [5]

Количество соли на 1 л морской воды		Ион	Концентрация, мг-экв/л
соль	навеска, г		
		Na ⁺	419.32
NaCl	24.51	K ⁺	10.46
KCl	0.78	Mg ²⁺	54.68
MgCl ₂ · 6H ₂ O	11.11	Ca ²⁺	10.63
CaCl ₂	1.18	Cl ⁻	560.40
Na ₂ SO ₄	4.11	SO ₄ ²⁻	28.94
NaHCO ₃	0.20	Alk*	2.38

* Карбонатная щелочность.

Таблица 4. Карбонатная щелочность и концентрация сульфат-ионов в растворах, имитирующих поровые воды осадков высокопродуктивных районов океана

Раствор	PW-1	PW-2	PW-3	PW-4
Alk, мг-экв/л	8.44	13.85	19.50	30.25
SO ₄ ²⁻ , мг-экв/л	52.7	46.7	40.7	30.7

катов без образования диагенетических карбонатов. В этом случае выделившийся растворенный кальций диффундирует в водную толщу и, обезличиваясь там, участвует в образовании карбонатных отложений далеко за пределами областей мобилизации, тогда как в условиях насыщения поровых растворов по CaCO₃ кальций теряет подвижность и связывается автохтонной CO₂ в ходе прямой реакции замещения силикатов кальцитом.

В отличие от кальция концентрация магния во всех опытах была постоянной, что свидетельствует о его индифферентном поведении в процессе взаимодействия терригенных силикатов с поровыми растворами осадков высокопродуктивных районов океана с высокими значениями карбонатной щелочности.

Концентрация кремния с ростом массового отношения твердая фаза : раствор увеличивалась нелинейно (рис. 2) и описывалась гиперболической функцией:

$$\Delta[\text{Si}] = \frac{Km[\text{Si}]_{\text{eq}}}{1 + Km}, \quad (5)$$

где $\Delta[\text{Si}]$ и $[\text{Si}]_{\text{eq}}$ – соответственно прирост концентрации кремния в результате растворения твердой фазы в опыте и предельная концентрация кремния в растворе, мкМ; m – масса твердой фазы на единицу объема раствора, г/л; K – посто-

янный коэффициент. После преобразования уравнения (5) к линейному виду

$$y = a + bx, \quad (6)$$

где $y = 1/\Delta[\text{Si}]$; $x = 1/m$; $a = 1/[\text{Si}]_{\text{eq}}$; $b = 1/(K[\text{Si}]_{\text{eq}})$, можно рассчитать предельную концентрацию кремния в растворе $[\text{Si}]_{\text{eq}} = 1/a$ и коэффициент $K = a/b$. Приведенные в табл. 6 величины $[\text{Si}]_{\text{eq}}$ и K для разных серий экспериментов близки между собой и составляют в среднем 142 ± 11 мкМ и 0.14 ± 0.02 . Расчетное значение предельной концентрации кремния примерно на порядок ниже растворимости аморфного кремнезема в морской воде [10], который, согласно правилу Оствальда, должен быть первичной минеральной фазой в продуктах трансформации терригенных силикатов. Данный факт указывает на ограниченную трансформацию силикатной фракции ила, не достигающую, как при выветривании на суше, до выделения свободного SiO₂.

Согласно уравнению (4), обобщенно описывающему экспериментальные данные, при взаимодействии с поровыми водами осадков высокопродуктивных районов океана из 1 г терригенного материала в раствор переходит около 2.3 мг Ca²⁺. При общей массе материкового стока твердых веществ ~16 млрд т/год [1, 2, 9, 11] это соответствует выделению 16×10^{15} г/год $\times 2.3 \times 10^{-3}$ г Ca/г = 3.68×10^{13} г Ca/год, или ~37 млн т Ca/год. Это количество составляет всего 5% материкового стока растворенного кальция, однако данную величину следует рассматривать как заведомо заниженную, поскольку продвижение фронта реакции в твердой фазе происходит чрезвычайно медленно и при вынужденной небольшой продолжительности экспериментов прореагировать успевают только поверхностные слои зерен.

Предположим, что частицы ила имеют сферическую форму и за время эксперимента с водной средой прореагировали поверхностные слои на глубину x мкм. Тогда для зерна с диаметром d мкм доля не прореагировавшего вещества будет равна

$$\alpha_{n/r} = \left(\frac{d-x}{d}\right)^3. \quad (7)$$

Основываясь на измеренной функции распределения гранулометрического состава изученного образца ила (табл. 2), можно рассчитать массовую долю разных гранулометрических фракций и, используя их средние диаметры, по (7) оценить доли не прореагировавшего ($\alpha_{n/r}$) и прореагировавшего ($\alpha_r = 1 - \alpha_{n/r}$) вещества каждой фракции, а затем получить интегральный объем прореагировавшего осадка в целом. По данным [3], в окислительных условиях скорость гальмиролиза пород с низким содержанием двухвалентного железа, к которым относятся взвешенные и влекомые

Таблица 5. Изменение химического состава растворов, имитирующих поровые воды осадков высокопродуктивных районов океана, при взаимодействии с терригенным осадочным материалом

$m_{\text{тв. фазы}},$ г/л	рН равн.	Alk, мг-экв/л			[Ca], мг-экв/л			[Mg], мг-экв/л			[Si], мкМ		
		исх.	равн.	ΔAlk	исх.	равн.	$\Delta[\text{Ca}]$	исх.	равн.	$\Delta[\text{Mg}]$	исх.	равн.	$\Delta[\text{Si}]$
Раствор PW-1													
1	7.60	8.44	8.44	0.00	20.67	20.67	0.00	109.87	109.97	0.10	6.2	21.3	15.1
2	7.51	»	8.44	0.00	»	20.88	0.21	»	109.97	0.10	»	32.7	26.4
5	7.32	»	8.42	-0.02	»	21.20	0.53	»	109.86	-0.01	»	54.5	48.2
10	7.13	»	8.42	-0.02	»	21.84	1.17	»	109.84	-0.02	»	83.3	77.1
20	6.89	»	8.42	-0.02	»	23.00	2.33	»	109.93	0.06	»	128.3	122.0
Раствор PW-2													
1	7.79	13.85	13.85	0.00	20.67	20.78	0.11	109.87	109.97	0.10	6.0	24.2	18.2
2	7.73	»	13.85	0.00	»	20.88	0.21	»	109.97	0.10	»	33.3	27.3
5	7.55	»	13.80	-0.05	»	21.09	0.42	»	109.96	0.10	»	59.0	53.0
10	7.33	»	13.85	0.00	»	21.84	1.17	»	109.84	-0.02	»	89.1	83.2
20	7.08	»	13.80	-0.05	»	23.00	2.33	»	109.93	0.06	»	135.1	129.1
Раствор PW-3													
1	7.63	19.50	19.45	-0.05	20.67	20.67	0.00	109.87	109.97	0.10	6.8	23.5	16.6
2	7.60	»	19.50	0.00	»	20.88	0.21	»	109.97	0.10	»	33.3	26.4
5	7.48	»	19.45	-0.05	»	21.20	0.53	»	109.86	-0.01	»	62.1	55.3
10	7.33	»	19.40	-0.10	»	21.73	1.06	»	109.95	0.08	»	92.7	85.9
20	7.14	»	19.30	-0.20	»	23.00	2.33	»	109.93	0.06	»	143.8	136.9
Раствор PW-4													
5	7.67	30.25	30.25	0.00	20.67	21.09	0.42	109.87	109.75	-0.11	7.4	59.9	52.5
10	7.52	»	30.05	-0.20	»	21.73	1.06	»	109.95	0.08	»	101.2	93.8
20	7.34	»	29.65	-0.60	»	23.00	2.33	»	109.93	0.06	»	152.1	144.8

наносы материкового стока, составляет несколько миллиметров за 1000 лет, или n мкм/год. Вычисления, выполненные для $x = 0.5$ и 1 мкм, показывают (табл. 7), что даже при таких явно завышенных значениях x в реакции участвуют лишь небольшие количества твердой фазы: соответственно 8.5 и 14.5%. В этом случае сделанную выше оценку поступления растворенного кальция в океан за счет выщелачивания из терригенного осадочного

материала (37 млн т Ca/год) необходимо увеличить пропорционально доле не прореагировавшего вещества осадка. Тогда для $x = 0.5$ и 1 мкм поступление растворенного кальция составит соответственно 435 и 255 млн т/год. Эти величины сопоставимы с общим стоком растворенного кальция (650 млн т/год) и в 3–5 раз превышают количество кальция, которое переходит в растворенное состояние в результате выветривания силикатных пород (83 млн т/год [7]) и может связывать CO_2 , образующуюся в океане при окислении органического вещества².

Таблица 6. Значения параметров a и b в уравнении (6) и вычисленные на их основе величины $[\text{Si}]_{\text{eq}}$ и K

Раствор	a	b	$[\text{Si}]_{\text{eq}},$ мкМ	K
PW-1	0.0070	0.0600	143	0.12
PW-2	0.0078	0.0493	128	0.16
PW-3	0.0065	0.0554	154	0.12
PW-4	0.0069	0.0473	145	0.15
Среднее			142 ± 11	0.14 ± 0.02

Несмотря на всю приближенность данных оценок, результаты проведенных экспериментов определенно указывают на важную роль материкового стока твердых веществ в геохимическом

² В материковом стоке основная масса Ca^{2+} является продуктом растворения карбонатных пород. Этот кальций, однако, не может участвовать в иммобилизации CO_2 , образующейся при окислении органического вещества, поскольку вместе с ним поступает эквивалентное количество растворенных бикарбонатов, которые в океане образуют CaCO_3 . Связывать автохтонную CO_2 может только кальций, генетически не сопряженный с карбонатными породами.

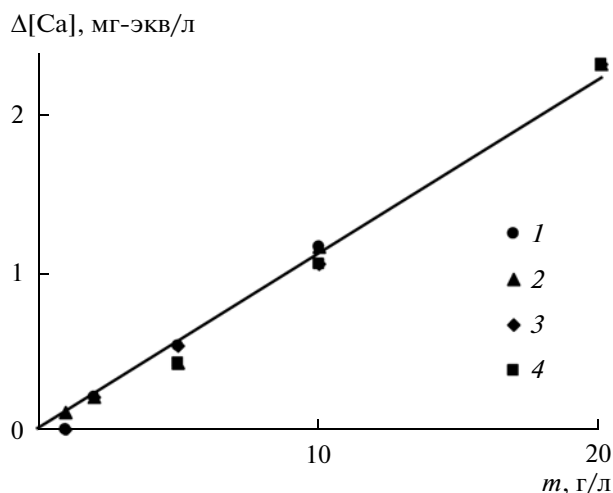


Рис. 1. Изменение концентрации кальция в модельных поровых растворах с ростом массы навески (m) пресноводного ила.

Растворы: 1 – PW-1; 2 – PW-2; 3 – PW-3; 4 – PW-4.

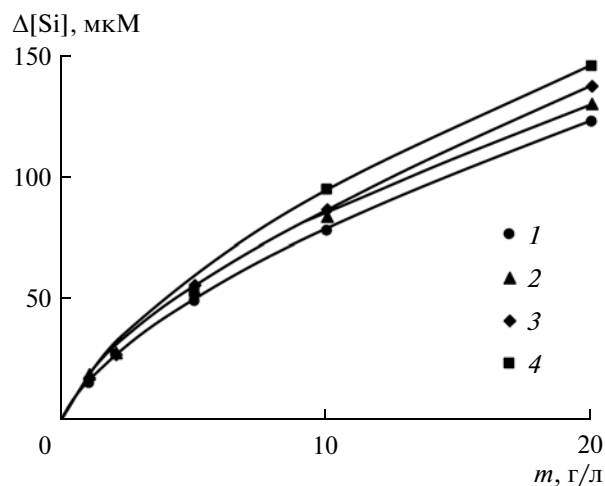


Рис. 2. Изменение концентрации кремния в модельных поровых растворах с ростом массы навески (m) пресноводного ила.

Растворы: 1 – PW-1; 2 – PW-2; 3 – PW-3; 4 – PW-4.

балансе растворенного кальция в океане. В дальнейшем предполагается провести аналогичные эксперименты с мономинеральными фракциями основных кальцийсодержащих породообразующих силикатов, что позволит получить данные о стехиометрии реакций взаимодействия соответствующих минералов с морской водой и поровыми растворами океанских осадков.

Таблица 7. Расчет интегрального объема подвергнутого гальмиролизу образца ила при разной глубине продвижения фронта реакции (x)

Размер частиц, мкм	Интегральный объем прореагировавшего осадка, %	
	$x = 0.5$ мкм	$x = 1$ мкм
≤ 0.5	0.30	0.30
≤ 1	1.22	1.26
≤ 5	4.46	6.66
≤ 10	5.71	9.01
≤ 50	7.87	13.25
≤ 100	8.37	14.23
≤ 250	8.47	14.44
≤ 500	8.48	14.46
≤ 600	8.48	14.46
≤ 700	8.48	14.46
≤ 800	8.48	14.46
≤ 900	8.48	14.46
≤ 1000	8.48	14.46

ВЫВОДЫ

1. При взаимодействии терригенного материала (пресноводного ила) с растворами, имитирующими поровые воды осадков высокопродуктивных районов океана, происходит выщелачивание кальция и кремния при индифферентном поведении магния. За время трехнедельного эксперимента количество перешедшего в раствор кальция составило 2.3 мг на 1 г ила, что соответствует вовлечению в реакцию только самых поверхностных слоев зерен твердой фазы.

2. С учетом реальной скорости гальмиролиза пород с низким содержанием двухвалентного железа, к которым относятся взвешенные и влекомые наносы материкового стока, количество растворенного кальция, поступающего в океан в результате трансформации терригенного осадочного материала на стадии диагенеза, составляет не менее 250–440 млн т/год. Эти величины в 3–5 раз превышают количество кальция в материковом стоке растворенных веществ, связанного с выветриванием силикатов и способного, в отличие от кальция, являющегося продуктом растворения карбонатных пород, образовывать в океане карбонатные осадки при взаимодействии с автохтонной CO_2 .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11–05–00866).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горшков С.П. Концептуальные основы геоэкологии. Смоленск: Изд-во Смоленского ун-та, 1998. 448 с.

2. Дедков А.П., Мозжерин В.И., Сафина Г.Р., Гусаров А.В. Глобальный сток наносов и его изменчивость // Университеты России – фундаментальные исследования. География. Материалы Всероссийск. научн. конф. Новороссийск, 19–21 сентября 2000 г. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2000. С. 70.
3. Кукол З. Скорость геологических процессов. М.: Мир, 1987. 246 с.
4. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. М.: Химия, 1971. 375 с.
5. Попов Н.И., Федоров К.Н., Орлов В.М. Морская вода. М.: Наука, 1979. 327 с.
6. Савенко А.В., Савенко В.С. Терригенная пирокластика как источник растворенного кальция в океане // Океанология. 2012. Т. 52. № 5. С. 668–674.
7. Савенко В.С. Трансформация силикатов в процессе литогенеза как фактор, контролирующий содержание CO_2 в атмосфере // Вестн. МГУ. Сер. 5. География. 2005. № 5. С. 5–11.
8. Савенко В.С. О возможном геохимическом механизме сопряжения циклов углерода и кальция в океане // Океанология. 2012. Т. 52. № 2. С. 210–212.
9. Ludwig W., Probst J.-L. River sediment discharge to the oceans: Present-day controls and global budgets // Amer. J. Sci. 1998. V. 298. № 4. P. 265–295.
10. Savenko A.V. Solubility of silica in the river water and seawater mixing zone // Abstracts of the 19th Annual V.M. Goldschmidt Conf. June 21–26, 2009. Davos, Switzerland. Geochim. et Cosmochim. Acta. V. 73. № 13. Suppl. 1. P. A1163.
11. Tamrazyan G.P. Global peculiarities and tendencies in river discharge and wash-down of the suspended sediments – the earth as a whole // J. Hydrol. 1989. V. 197. № 1/4. P. 113–131.

Continental Runoff of Solid Matter as the Source of Dissolved Calcium in the Ocean

A. V. Savenko, V. S. Savenko

It is experimentally established that interaction between terrigenous material (bottom sediments of freshwater lake) and solutions simulating pore waters of bottom sediments in the high-productivity oceanic regions causes mobilization of calcium occurring in the solid phase. This calcium subsequently can immobilize autochthonous CO_2 formed in the ocean by oxidation of organic matter. Quantity of calcium which has passed into solution during three-week experiment is equal about 2.3 mg on 1 g of the terrigenous material that equivalent to involving into reaction only most superficial layers of the solid phase grains. If take into account actual halmyrolysis speed of silicate particles of the terrigenous material ($n \mu\text{m}$ per year), the input of dissolved calcium into the ocean as a result of transformation of the terrigenous sedimentary material at stage of diagenesis by total mass of continental runoff of solid matter equal 16 billion ton per year amount not less than 250–440 million ton Ca per year. These values in 3–5 times exceed quantity of calcium in continental runoff of dissolved matter induced by silicates weathering and capable unlike calcium which is a product of carbonate rocks dissolution to form carbonate sediments in the ocean by interaction with autochthonous CO_2 .