

УДК 550.41/43

Исследования Европейской ассоциированной лаборатории «Геохимия окружающей среды»

**Б. Дюпре, С. А. Лапицкий, Ю. В. Алехин, О. С. Покровский, Ж. Виерс,
Н. Н. Акинфиев, А. В. Зотов, А. В. Савенко**

БЕРНАР ДЮПРЕ (B. DUPRÉ) — доктор философии по химии (PhD), главный научный сотрудник Национального центра научных исследований Франции (CNRS), директор обсерватории Средние Пиренеи (Тулуза, Франция). Область научных интересов: геохимия окружающей среды, изотопная геохимия.

E-mail dir@obs-mip.fr

СЕРГЕЙ АНАТОЛЬЕВИЧ ЛАПИЦКИЙ — кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории охраны геологической среды Геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: процессы адсорбции и эмиссии ртути, миграция тяжелых металлов в природных водах.

ЮРИЙ ВИКТОРОВИЧ АЛЕХИН — кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией экспериментальной геохимии Геологического факультета МГУ. Область научных интересов: экспериментальная и экологическая геохимия, транспортные явления в геологии.

ОЛЕГ СЕРГЕЕВИЧ ПОКРОВСКИЙ — кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Национального центра научных исследований Франции (Тулуза, Франция). Область научных интересов: геохимия окружающей среды, физическая химия.

ЖЕРОМ ВИЕРС (J. VIERS) — доктор философии по химии (PhD), доцент Университета III им. Поля Сабатье (Тулуза, Франция). Область научных интересов: геохимия окружающей среды, изотопная геохимия.

НИКОЛАЙ НИКОЛАЕВИЧ АКИНФИЕВ — доктор химических наук, профессор, заведующий сектором лаборатории геохимии Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН (ИГЕМ РАН). Область научных интересов: геохимия гидротермальных процессов.

АЛЕКСАНДР ВЛАДИМИРОВИЧ ЗОТОВ — кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории геохимии ИГЕМ РАН. Область научных интересов: экспериментальная геохимия.

АЛЛА ВИТАЛЬЕВНА САВЕНКО — кандидат географических наук, старший научный сотрудник лаборатории экспериментальной геохимии Геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: гидрохимия в экспериментальной геохимии.

119992 Россия, Москва, ГСП-2, Ленинские горы, д. 1, стр. 1, МГУ им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет, тел. 939-29-61, 939-48-08, E-mail lapitsky@geol.msu.ru

110017 Россия, Москва, Старомонетный пер. 35, ИГЕМ РАН, тел. +7 495 230 82 31, факс +7 495 951 15 87, E-mail akinfiev@igem.ru, azotov@igem.ru

12 декабря 2005 г. в Москве представители Российской академии наук, МГУ им. М.В. Ломоносова, Российского фонда фундаментальных исследований, с российской стороны, и Национального центра научных исследований Франции, Университета III им. Поля Сабатье г. Тулузы и Научно-исследовательского института развития Франции, с французской стороны, подписали соглашение о создании Европейской ассоциированной лаборатории (ЕАЛ) «Геохимия окружающей среды» (Laboratoire Européenne Associée Géochimie Environnementale — LEAGE).

Тематика лаборатории — геохимия окружающей среды — связана с флюидами низких и высоких температур. Основной областью исследований являются актуальные проблемы современной геохимии: влияние

изменений климата на круговорот воды, углерода, макро- и микроэлементов (в частности, тяжелых металлов) в умеренных и бореальных зонах, экспериментальное и теоретическое моделирование, натурные наблюдения переноса металлов в гидротермальных системах в связи с образованием месторождений.

Создание лаборатории связано с необходимостью изучения механизмов взаимодействия в системе «минерал—раствор—органическое вещество—живая материя» с целью геохимического моделирования последствий потепления климата и изменений глобальных циклов химических элементов на поверхности Земли при росте антропогенной нагрузки на континентальную биосферу.

Лаборатория проводит исследования в области геохимии окружающей среды, которые включают экспе-

риментальные физико-химические и комплексные экспедиционные работы. В программу геохимических исследований входят следующие современные проблемы геохимии водных систем.

1. Выветривание пород и циклы макроэлементов, в частности углерода, в почвах и поверхностных водотоках в бореальных и арктических районах.

2. Поведение микроэлементов, в особенности тяжелых металлов-загрязнителей (Hg, Cd, Zn, Cu, Pb) и их изотопов в континентальной биосфере.

3. Формы нахождения и миграция металлов и металлоидов в парогидротермах.

В настоящее время научные исследования проводятся по нескольким совместным российско-французским проектам.

1. «Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства гидротермальных флюидов, равновесных с важнейшими природными рудными ассоциациями в системе Cu-Fe-Au-As-S-O-H при 300—450 °C и 10—100 МПа: прямые экспериментальные измерения и термодинамический анализ», проект РФФИ-НЦНИЛ № 07-05-72553, руководитель А.В. Зотов (ИГЕМ РАН).

2. «Поведение рудных элементов в гидротермальных флюидах различной плотности: эксперимент и термодинамическое описание», руководитель Н.Н. Акинфиев (ИГЕМ РАН).

3. «Создание новых полевых и экспериментальных методов исследования главных составляющих геохимического цикла ртути», проект РФФИ-НЦНИЛ № 06-05-72550, руководитель Ю.В. Алехин (МГУ).

4. «Химическая трансформация материкового стока на геохимическом барьере река—море и ее роль в формировании экологического состояния водной среды в устьевых областях», проект РФФИ-НЦНИЛ № 05-05-66810, руководитель А.В. Савенко (МГУ).

В Лаборатории механизмов и транспорта в геологии (Университет Тулузы, Франция) совместно с российскими учеными проводятся исследования по теме: «Физико-химическое исследование форм миграции микроэлементов и органического вещества в реках Карельского региона», руководитель О.С. Покровский. Исследования по теме ЕС2СО: «Континентальная и прибрежная экосфера» (руководитель Ж. Виерс) проводятся при поддержке Национального института наук о вселенной (UNSU).

Бореальные зоны российской Арктики могут играть принципиальную роль в регулировании потока микроэлементов и органического вещества в Северный Ледовитый океан. Высокие концентрации растворенного органического вещества и коллоидный статус большинства микроэлементов являются специфической чертой транспорта вещества в речных системах этого региона.

Поведение рудных элементов в гидротермальных флюидах различной плотности: эксперимент и термодинамическое описание

За последние 2 года мы предприняли систематические мультидисциплинарные исследования форм нахождения микроэлементов в речных, озерных и болотных системах северо-запада России. Были использованы

современные методы фронтальной фильтрации и ультрафильтрации непосредственно в полевых условиях через прогрессивно снижающийся размер пор фильтров (5 мкм, 2,5 мкм, 0,22 мкм, 100 кДа, 10 кДа и 1 кДа, 1 кДа ~ 1 нм), а также диализ через полупроницаемые мембраны 10 кДа и 1 кДа. В ходе этих измерений установлено присутствие двух типов коллоидов — органических гуминовых и фульвокислот и железо-органических коллоидов. В соответствии с поведением растворенных компонентов при фракционном разделении и их ассоциации с тем или иным типом коллоидов можно выделить три группы химических элементов. К первой группе относятся элементы, которые образуют частицы, не подверженные воздействию фильтрации или ультрафильтрации, поскольку они находятся в форме истинно растворенных неорганических комплексов (Ca, Mg, Li, Na, K, Cs, Si, B, Sc, Sb, Mo) или слабых органических комплексов (Ca, Mg, Rb, Sn). Вторая группа — элементы во фракции менее 1—10 кДа, склонные к формированию неорганических или органических комплексов (Ni, Zn, Cu, Cd, Ge, As, Ba, W и, для некоторых рек, Cr, U). Третью группу образуют элементы, прочно связанные с коллоидным железом во всех ультрафильтрах и диализатах, причем 30—50% образуют устойчивые коллоиды с размером частиц выше 10 кДа — Mn, Al, Ga, Re, Pb, V, Cr, Ti, Zr, Th, U, Co, Sr, Y, Nb, Hf, Ta, Bi.

В последнее время внимание геохимиков привлекает возможность транспортировки рудных элементов в малоплотном (газовом) флюиде и, в первую очередь, в водяном паре. Появились многочисленные геологические свидетельства того, что рудные элементы многих месторождений переносились сверхкритическими флюидами малой плотности ($\rho < 0,5 \text{ г/см}^3$) [1—9]. Однако, если описание равновесия в плотных фазах достаточно надежно (например, с помощью уравнения состояния Хелгесона—Киркхэма—Флауерса (HKF)), то для малоплотных фаз отсутствует общий подход описания термодинамических свойств растворенного компонента с учетом его гидратации в паре. Такого рода гидратация, по-видимому, является причиной относительно высокой растворимости нелетучих элементов в малоплотной фазе [10—14].

Получение ключевых экспериментальных данных и разработка нового подхода описания термодинамических свойств ионных ассоциатов в широком диапазоне температур и плотностей водного растворителя является целью совместных проектов: «Поведение рудных элементов в гидротермальных флюидах различной плотности: эксперимент и термодинамическое описание» и «Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства гидротермальных флюидов, равновесных с важнейшими природными рудными ассоциациями в системе Cu-Fe-Au-As-S-O-H при 300—450 °C и 10—100 МПа: прямые экспериментальные измерения и термодинамический анализ». В основе подхода — уравнение состояния для растворенных летучих, предложенное одним из авторов [15, 16]. Особое внимание уделяется «переходной» по плотности облас-

ти (0,05—0,4 г/см³), в которой современные уравнения состояния уже не работают, а гидратация все еще весьма существенна.

Термодинамические свойства нейтрального комплекса В(ОН)₃ в воде при 400 °С и 3—100 МПа

Исследована растворимость такедаита Ca₃(ВО₃)₂ в сверхкритическом водном флюиде при 400 °С в зависимости от плотности H₂O (ρ = 0,01—0,7 г/см³). Эксперименты проводили в автоклавах из сплава ВТ8 при 400±2 °С и давлении от 3 до 100 МПа (±0,5), которое задавалось степенью заполнения автоклава дистиллированной водой. В качестве твердой фазы использовали триоксоборат кальция (искусственный аналог такедаита

— Ca₃(ВО₃)₂), полученный сухим синтезом из гидроксида кальция и борной кислоты при 400 °С.

Равновесие достигалось менее чем за сутки. Концентрацию бора определяли после «закалки» автоклавов холодной водой, используя спектрофотометрический метод (при 30—100 МПа) и метод ИСП-МС (до 30 МПа). Результаты эксперимента представлены на рис. 1. Видно, что по мере снижения давления растворимость Ca₃(ВО₃)₂ сначала слабо (100—30 МПа), а затем резко падает в малоплотной области.

Растворение такедаита происходит инконгруэнтно и может быть представлено в виде реакции:

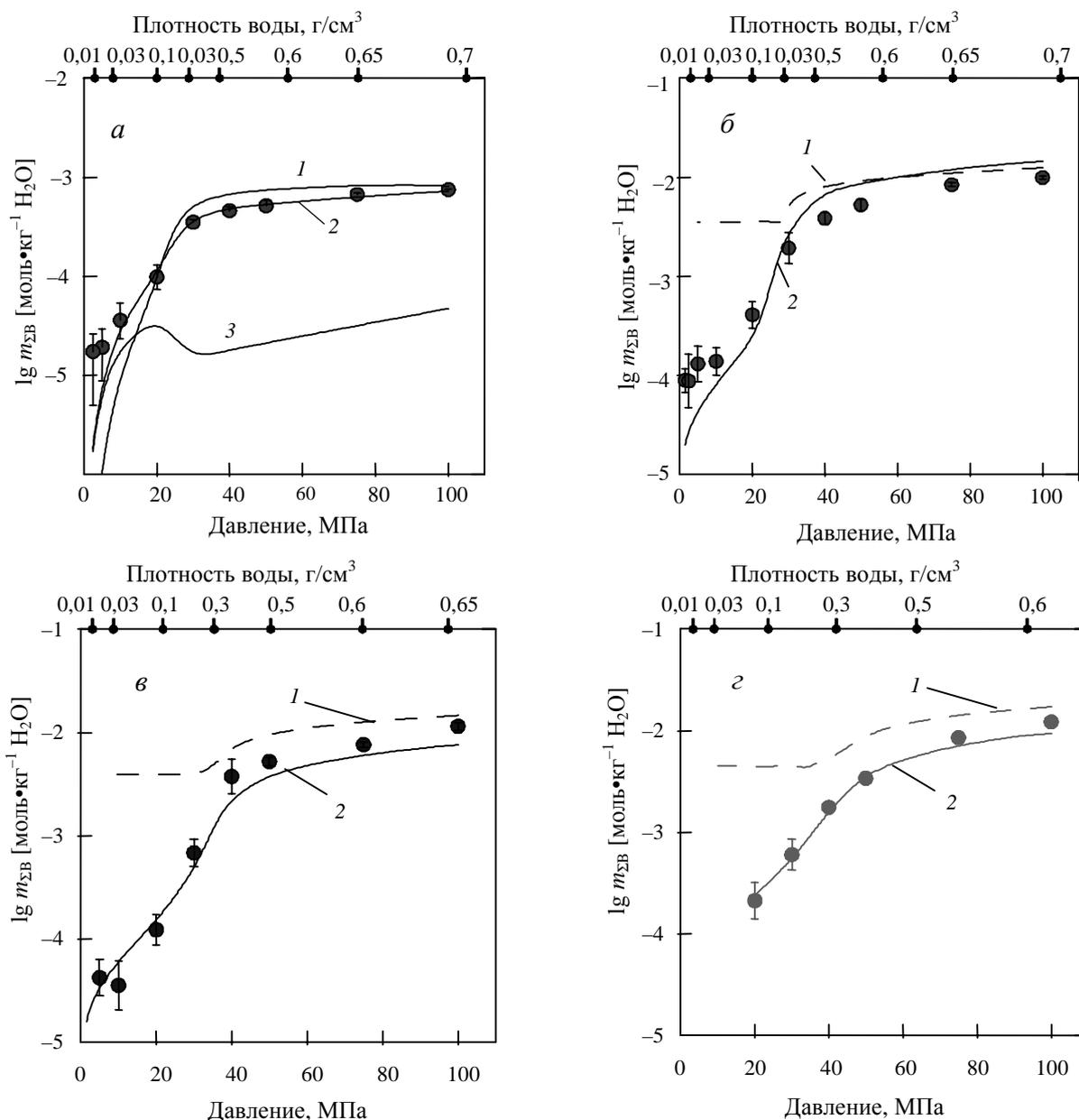


Рис. 1. Барические зависимости растворимости такедаита (а) и хлораргирита (б—г):

• — экспериментальные значения; 1 — расчет по модели НКФ (Хелгесон, Киркхэм и Флауерс); 2 — расчет по модели А&D (Акинфиев и Даймонд); 3 — расчет по модели идеального газа. Температура 400 (а, б), 425 (в), 450 °С (г)

Термодинамические свойства $V(OH)_{3,aq}$ при стандартных условиях определены достаточно надежно. Широко используемое в настоящее время уравнение состояния НКФ, как видно из рис. 1, хорошо описывает термодинамические свойства $V(OH)_{3,aq}$ в области плотных флюидов (30—100 МПа). Заметное расхождение описания с экспериментальными данными в малоплотных растворах возрастает с уменьшением плотности растворителя. Подобного рода «слабость» электростатических моделей, к которым относится и НКФ, отмечалась неоднократно [16, 17]. Вместе с тем, как это видно из рис. 1, при низких давлениях пара результаты эксперимента неплохо согласуются с моделью идеального газа, но при более высоких давлениях эта модель непригодна.

Для описания термодинамических свойств $V(OH)_{3,aq}$ во всем диапазоне плотностей растворителя было использовано предложенное недавно [16] уравнение состояния (2):

$$\mu_{aq}(T,P) = \mu_{gas}^{\circ}(T) - RT \ln N_w + (1 - \xi)RT \ln f_{H_2O}^{\circ} + \xi RT \ln \left(\frac{RT}{M_w} \rho_{H_2O}^{\circ} \right) + RT \rho_{H_2O}^{\circ} \left[a + b \left(\frac{10^3}{T} \right)^{0,5} \right] \quad (2)$$

где $\mu_{aq}(T,P)$ и $\mu_{gas}^{\circ}(T)$ — химические потенциалы $V(OH)_{3,aq}$ и идеального газа $V(OH)_3$ при данных T и P ; N_w — 55,51 моль; R — газовая постоянная; $f_{H_2O}^{\circ}$ и $\rho_{H_2O}^{\circ}$ — летучесть (Па) и плотность ($кг \cdot м^{-3}$) чистого растворителя (H_2O) при данных T и P ; a , b , ξ — эмпирические параметры, которые были определены из известных термодинамических свойств $V(OH)_{3,aq}$ при стандартных условиях ($\xi = -1,085$, $a = -3,543 \cdot 10^{-3} м^3 \cdot кг^{-1}$, $b = 3,469 \cdot 10^{-3} м^3 \cdot кг^{-1}$).

Уравнение состояния (2) удовлетворительно описывает экспериментальные данные для всего диапазона плотности водного растворителя от почти идеального газа ($\rho \sim 0,01 г/см^3$) до плотной жидкости ($1 г/см^3$) (рис. 1). Отклонение экспериментальных точек от модели при низких плотностях флюида, по-видимому, связано с увеличением погрешности эксперимента в этих условиях.

Термодинамические свойства нейтрального комплекса $AgCl$ в воде при 400–450 °С и 5–100 МПа

Исследована растворимость хлораргирита $AgCl_{кр}$ в воде в сверхкритических условиях (400—450 °С) для широкого диапазона плотности растворителя ($\rho_{H_2O} = 0,01—0,7 г/см^3$). Испытания проводили в автоклаве по методике с «закалкой», дополненной контрольными опытами с внутренним пробоотбором [18]. В качестве источника $AgCl$ использовали таблетки кристаллического хлорида серебра марки «ч.» (99,8%). Равновесие достигалось менее чем за сутки. Растворимость определяли методами атомной абсорбции и по потере массы. Расхождение методов не превышало 7%. Результаты представлены на рис. 1. Отмечается плавное снижение

растворимости $AgCl_{кр}$ при уменьшении давления с 100 до 40 МПа и резкое ее падение в малоплотной области. При высоких давлениях (100 МПа) растворимость хлораргирита определяется присутствием Ag^+ , $AgCl_{aq}$ и $AgCl_2^-$, вклад которых сопоставим. При снижении давления и соответственно уменьшении плотности растворителя усиливается ассоциация ионов и преобладающей формой становится $AgCl_{aq}$.

Попытка описать поведение ионной пары $AgCl_{aq}$ уравнением состояния (2), успешно апробированным для большого числа растворенных летучих компонентов, дает завышенные значения растворимости $AgCl$ в области малоплотных флюидов ($\rho_{H_2O} < 0,1 г/см^3$). По всей видимости, мы имеем дело с гидратированной частицей $AgCl \cdot (H_2O)_{N,aq}$. К такому же выводу пришли авторы работы [10] при исследовании растворимости хлораргирита в водяном паре.

Модификация уравнения состояния (2) на случай гидратированного компонента [19] приводит к выражению (3) для химического потенциала «кажущейся негидратированной» ионной пары $AgCl_{aq}$ при заданных температуре T и давлении P .

$$\mu_{aq}(T,P) = \mu_{gas,h}^{\circ}(T) - N \mu_{H_2O,gas}^{\circ} - RT N_w + (1 - \xi) - N RT \ln f_{H_2O}^{\circ} + \xi RT \ln \left(\frac{RT}{M_w} \rho_{H_2O}^{\circ} \right) + RT \rho_{H_2O}^{\circ} \left[a + b \left(\frac{10^3}{T} \right)^{0,5} \right] \quad (3)$$

Здесь $N_w = M_w^{-1} = 55,51 моль \cdot кг^{-1}$, $R = 8,314 Дж \cdot моль^{-1} \cdot К^{-1}$ — универсальная газовая постоянная, $f_{H_2O}^{\circ}$ и $\rho_{H_2O}^{\circ}$ — летучесть (Па) и плотность ($кг \cdot м^{-3}$) чистого растворителя (H_2O) при заданных T и P , $\mu_{gas,h}^{\circ}$ и $\mu_{H_2O,gas}^{\circ}$ — химические потенциалы гидратированной ионной пары $AgCl \cdot (H_2O)_N$ и H_2O в состоянии идеального газа (зависят только от температуры), а ξ , a и b — эмпирические параметры модели.

Барическая (плотностная) зависимость μ_{aq} определяется набором параметров N , ξ , a и b , в то время как температурная $\mu_{gas,h}^{\circ}(T)$ зависит от характера газовой частицы. К сожалению, в отличие от летучих, эта величина для $AgCl \cdot (H_2O)_N$ неизвестна и, по сути дела, также является параметром уравнения состояния (3). Для оценки $\mu_{gas,h}^{\circ}(T)$ были использованы рассчитанные по модели НКФ значения μ_{aq} $AgCl_{aq}$ при температурах 0—360 °С вдоль кривой насыщенного пара H_2O и при температурах 400 и 425 °С при давлении 100 МПа. Параметры же N , ξ , a и b подбирались так, чтобы наилучшим образом описать барическую зависимость экспериментальной растворимости $AgCl_{кр}$ (рис. 1). В результате были получены следующие значения: $\mu_{gas,h}^{\circ}(298 К, 1 бар) = -111255 кал \cdot моль^{-1}$, $S_{gas,h}^{\circ}(298 К, 1 бар) = 123 кал \cdot моль^{-1} \cdot К^{-1}$, $N = 2,0$, $\xi = -2,0$, $a = 1,0 \cdot 10^{-2} м^3 \cdot кг^{-1}$, $b = -7,48 \cdot 10^{-3} м^3 \cdot кг^{-1}$.

Следует отметить, что полученное нами описание плохо согласуется с абсолютными величинами растворимости хлораргирита из работы [10], при 300—360 °С и давлении ниже $P_{\text{нас}}$, хотя барическая зависимость растворимости воспроизводится правильно.

Таким образом, впервые получены прямые экспериментальные данные по термодинамическим свойствам водных компонентов AgCl_{aq} , $\text{V}(\text{OH})_{3,\text{aq}}$ в широкой области плотностей растворителя. Подтверждена ограниченность электростатического (НКФ) описания в мало-плотной области флюида. Предложенное нами уравнение состояния, основанное в значительной степени на «плотностной» модели, показало свою универсальность и перспективность. Однако, для описания ионных ассоциатов AgCl_{aq} следует принимать в расчет возможность образования водосодержащих кластеров типа $\text{MA} \cdot n(\text{H}_2\text{O})$, где MA — «традиционный» ионный ассоциат, а n — количество молекул воды, ковалентно связанных с ассоциатом.

Исследования геохимического цикла ртути

Проблемы исследования эмиссии ртути и отдельных составляющих природного глобального ртутного цикла, а также доли техногенного вклада в загрязнение компонентов окружающей среды изучаются в рамках проекта «Создание новых полевых и экспериментальных методов исследования главных составляющих геохимического цикла ртути». Фундаментальная задача в рамках данной научной проблемы — получение достоверных данных об отдельных составляющих в глобальном геохимическом цикле ртути, что связано с неполнотой информации об источниках природной эмиссии ртути [20].

Создание способов независимой оценки парциальных давлений паров ртути [21] в породах литосферы и в атмосфере позволило получить первые характеристики региональной изменчивости потоков эндогенной холодной газовой эмиссии ртути. Были разработаны методы сбора информации о парциальных давлениях и химических потенциалах ртути в разрезах горных пород литосферы путем сравнения исходного содержания с содержанием ртути в адсорбционно-насыщенных образцах. Принципиально новые выводы о значительных темпах и механизме газовой эмиссии ртути из литосферы в атмосферу подтверждены большим объемом методически оригинальных полевых измерений, что позволяет исследовать соотношения уровней природной и антропогенной эмиссии. Синтезированы два новых высокоэффективных сорбента ртути, обеспечивающих надежное определение изотопного состава [22]. Изучение региональных вариаций состава и детализация данных по парциальным давлениям используются для региональных оценок антропогенного вклада и природной эмиссии на глобальный баланс ртути в окружающей среде.

Впервые для глубинного источника термальных вод (Камчатка, эксплуатационные скважины Мутновской ГеоЭС) проанализированы составы сосуществующих газопаровой и жидкой фаз и для температур 180—200 °С, определен моляльный коэффициент распределения ртути в системе пар—жидкость. Разработана ме-

тодика учета контаминации конденсата газопаровой фазы флегмой по данным о расходах жидкости и сухого пара. Результаты показали, что в пробах глубинных флюидов (забой скважин на глубине 1600 м) доминирует элементарная ртуть, обогащающая газопаровую фазу с большим коэффициентом распределения (8,17) в пользу паровой фазы. Аналогичные результаты получены по большому количеству проб других термальных источников при одновременном отборе жидкой фазы и конденсата газопаровой. Результаты по ртути сопоставлены с коэффициентами распределения других микроэлементов. При решении поставленных задач в ходе выполнения проектов использован комплексный подход, в результате которого новые полевые методы исследований и экспериментальное моделирование массообмена позволили для различных регионов России получить обширные аналитические данные. Впервые особое внимание обращено на локальные массообменные процессы и создание новых методов изучения межрезервуарных потоков ртути и других микроэлементов.

Гидрохимические исследования материкового стока в устьевых областях рек

Исследования по проекту «Химическая трансформация материкового стока на геохимическом барьере река—море и ее роль в формировании экологического состояния водной среды в устьевых областях рек» проводятся совместно с Институтом океанологии РАН.

В связи с важным хозяйственным значением устьевых областей рек, их гидрохимическому изучению традиционно уделяется большое внимание. Это относится, прежде всего, к гидрохимическому режиму биогенных элементов, содержание которых существенно влияет на биологическую продуктивность. С начала 70-х гг. прошлого века на первый план стали выходить проблемы экологического характера, связанные с быстрым ростом загрязнения водной среды тяжелыми металлами и радионуклидами и неконтролируемой хозяйственной деятельностью.

Известно, что антропогенное загрязнение рек в сильно урбанизированных районах приближается или уже достигло критического уровня по нормам рыбохозяйственного водопользования. В устье рек проблема загрязнения стоит более остро. Подавляющее большинство особо токсичных загрязняющих веществ, например, тяжелые металлы и долгоживущие искусственные радионуклиды в маломинерализованных речных водах имеют очень высокие значения коэффициентов сорбционного равновесия (K_d):

$$K_d = m_i/C_i \approx 10^3—10^5 \quad (4)$$

где m_i и C_i — соответственно концентрации вещества i в твердой фазе (моль/г) и растворе (моль/мл). В силу этого, от 50 до 99% тяжелых металлов и искусственных радионуклидов переносится реками в составе взвешенных наносов. При увеличении минерализации значения коэффициентов сорбционного равновесия резко снижаются и достигают ~10—100 в морской воде с нормальной соленостью. В результате происходит десорбция и

растворение загрязняющих веществ и, как следствие, значительное ухудшение экологического состояния водной среды. Важно подчеркнуть, что максимум десорбционной мобилизации загрязнителей может находиться в пределах очень небольшого интервала солёности, что приводит к возникновению локальных зон с крайне неблагоприятными экологическими условиями. Аналогичная ситуация возникает, когда мобилизация загрязнителей происходит в результате растворения или химической трансформации твёрдых фаз, которые либо сами являются загрязняющими веществами, либо содержат их в форме изоморфных примесей. Эти соображения дают основания считать, что усиление загрязнённости речных вод ведет к непропорциональному росту потенциальной опасности критического ухудше-

ния экологического состояния водной среды в зоне смешения речных и морских вод, в связи с чем проблема изучения химической трансформации речного стока в устье рек приобретает исключительно важное значение.

В настоящем разделе (табл. 1) обобщены результаты исследований закономерностей миграции растворенных веществ в устьевых областях Волги, Северной Двины и Онеги [23—25] в разных физико-географических и климатических условиях, различающихся также и по степени антропогенного воздействия. Определения проводились с использованием комплекса аналитических методов: объемного титрования (Cl, Ca), колориметрии (P, Si), атомно-абсорбционной спектрофотометрии (Fe, Sr) и ISP-MS (остальные микроэлементы).

Таблица 1

Распределение растворенных микроэлементов в устье Волги

Элемент <i>i</i>	Период наблюдений*	Поведение	Параметры уравнения (5)		Коэффициент корреляции, <i>r</i>	Число проб, <i>n</i>
			<i>a</i>	<i>b</i>		
Li	2004, 2005	консервативное	3,88	$5,29 \cdot 10^{-2}$	0,996	35
Rb	2004—2006	—	1,12	$1,54 \cdot 10^{-3}$	0,993	44
Cs	2004, 2005	—	0,0020	$4,64 \cdot 10^{-6}$	0,942	30
Sr	1996	квази-консервативное		избыток (максимум 18% при Cl = 2,0 г/л)		
	2003		0,39	$2,34 \cdot 10^{-3}$	0,999	27
	2004		0,39	$1,84 \cdot 10^{-3}$	0,998	17
	2005		0,30	$2,11 \cdot 10^{-3}$	0,998	14
	2006			избыток (максимум 8% при Cl = 2,0 г/л)		
Ba	2004, 2005	неконсервативное		избыток (максимум 52% при Cl = 1,2 г/л)		
B	2004—2006	консервативное	0,015	$6,30 \cdot 10^{-4}$	0,996	42
Al	2004	неконсервативное		потери (максимум 59% при Cl = 0,2 г/л)		
Ga	2004—2006	консервативное	0,0083	$7,07 \cdot 10^{-6}$	0,886	35
Sc	2004, 2006	то же	0,48	$-1,08 \cdot 10^{-4}$	0,874	21
Y	То же	—” —	0,025	$2,26 \cdot 10^{-6}$	0,406	22
Ti	То же	неконсервативное		потери (максимум 88% при Cl = 0,2 г/л)		
Mn	То же	то же		потери (максимум 91% при Cl = 0,3 г/л)		
Fe	2004	—” —		потери (максимум 74% при Cl = 0,3 г/л)		
Co	2004—2006	консервативное	0,13	$8,43 \cdot 10^{-5}$	0,920	38
Ni	2004, 2006	то же	1,72	$6,88 \cdot 10^{-4}$	0,803	24
Cu	2004—2006	—” —	1,61	$1,79 \cdot 10^{-3}$	0,881	40
Cd	2004, 2005	—” —	0,029	$1,30 \cdot 10^{-5}$	0,725	30
Pb	То же	неконсервативное		потери (максимум 87% при Cl = 0,2 г/л)		
Ag	То же	консервативное	0,0053	$2,02 \cdot 10^{-5}$	0,861	34
V	2004, 2005	то же	2,35	$7,59 \cdot 10^{-3}$	0,982	30
As	То же	—” —	1,97	$6,04 \cdot 10^{-3}$	0,994	31
Sb	2004—2006	—” —	0,11	$4,05 \cdot 10^{-5}$	0,928	41
Bi	То же	—” —	0,0018	$8,63 \cdot 10^{-7}$	0,676	35
Br	2003	—” —	160	$4,89 \cdot 10^{-1}$	0,982	25
I	2003	—” —	33,9	$7,95 \cdot 10^{-3}$	0,780	24
Mo	2005, 2006	—” —	0,81	$2,72 \cdot 10^{-3}$	0,992	27
W	2004, 2005	—” —	0,023	$2,97 \cdot 10^{-6}$	0,459	34
U	2003—2006	—” —	0,58	$9,13 \cdot 10^{-4}$	0,968	78

* Результаты съемок 1996 и 2003 гг. опубликованы соответственно в работах [25] и [26]

Таблица 2

Распределение растворенных микроэлементов в устьях Северной Двины и Онеги

Объект	Период наблюдений*	Параметры уравнения (5)		Коэффициент корреляции, <i>r</i>	Число проб, <i>n</i>
		<i>a</i>	<i>b</i>		
<i>i</i> = Sr					
Устье Северной Двины, рук. Кузнечиха	03.1999, 03.2000	0,65	2,99·10 ⁻⁴	0,982	27
То же, рук. Корабельный	07.2000	0,35	3,73·10 ⁻⁴	0,998	5
То же, рук. Маймакса	06.2002	0,26	3,79·10 ⁻⁴	0,999	15
Устье Онеги	06.2002, 09.2002	0,21	3,68·10 ⁻⁴	0,999	25
<i>i</i> = F					
Устье Северной Двины, рук. Кузнечиха и Корабельный	03.1999, 03.2000, 07.2000	0,175	4,82·10 ⁻⁵	0,972	32
То же, рук. Маймакса	06.2002	0,086	5,57·10 ⁻⁵	0,998	15
Устье Онеги	06.2002, 09.2002	0,145	5,82·10 ⁻⁵	0,998	24
<i>i</i> = B					
Устье Северной Двины	03.2000, 07.2000, 06.2002	0,050	1,61·10 ⁻⁴	0,975	30
Устье Онеги	06.2002, 09.2002	0,111	2,24·10 ⁻⁴	0,997	25
<i>i</i> = Li					
Устье Северной Двины	06.2002	2,97·10 ⁻³	9,07·10 ⁻⁶	0,998	37
Устье Онеги	06.2002, 09.2002				
<i>i</i> = Rb					
Устье Северной Двины	06.2002	8,20·10 ⁻⁴	5,40·10 ⁻⁶	0,999	37
Устье Онеги	06.2002, 09.2002				
<i>i</i> = Cs					
Устье Северной Двины	06.2002	1,70·10 ⁻⁶	1,24·10 ⁻⁸	0,997	36
Устье Онеги	06.2002, 09.2002				
<i>i</i> = As					
Устье Северной Двины	06.2002	4,57·10 ⁻⁴	2,50·10 ⁻⁶	0,998	37
Устье Онеги	06.2002, 09.2002				
<i>i</i> = U					
Устье Северной Двины	06.2002	1,57·10 ⁻⁴	1,42·10 ⁻⁷	0,997	37
Устье Онеги	06.2002, 09.2002				

* Результаты определения стронция, фтора и бора опубликованы в работе [25]

Натурные наблюдения в устье Волги проводились в период летней межени (средний уровень воды) в августе 1996 и 2003—2006 гг.; в устьях Северной Двины и Онеги — в разные фазы гидрологического режима: в самый маловодный период зимней межени перед началом половодья (март—апрель 1999, 2000 и 2003 гг.), в начале половодья (май 2006 г.), в многоводный период на спаде половодья (июнь—июль 2000, 2002 и 2003 гг.) и в период летней межени (август 2003—2004 гг.).

В устье Волги и в устьевых областях Северной Двины и Онеги для большинства изученных микроэлементов

характерно консервативное поведение, которое с высокими коэффициентами корреляции описывается линейной зависимостью между концентрациями элемента *i* и хлоридов (табл. 1, 2):

$$[i, \text{мкг/л}] = a + b[\text{Cl}, \text{мг/л}] \quad (5)$$

где *a* — параметри близко соответствующий концентрации элемента *i* в речных водах выраженной в мкг/л; *b* — угловой ко. ффициент.

Поведение стронция в устье Волги в 1996 и 2006 гг. было близко к консервативному, однако наблюдалось

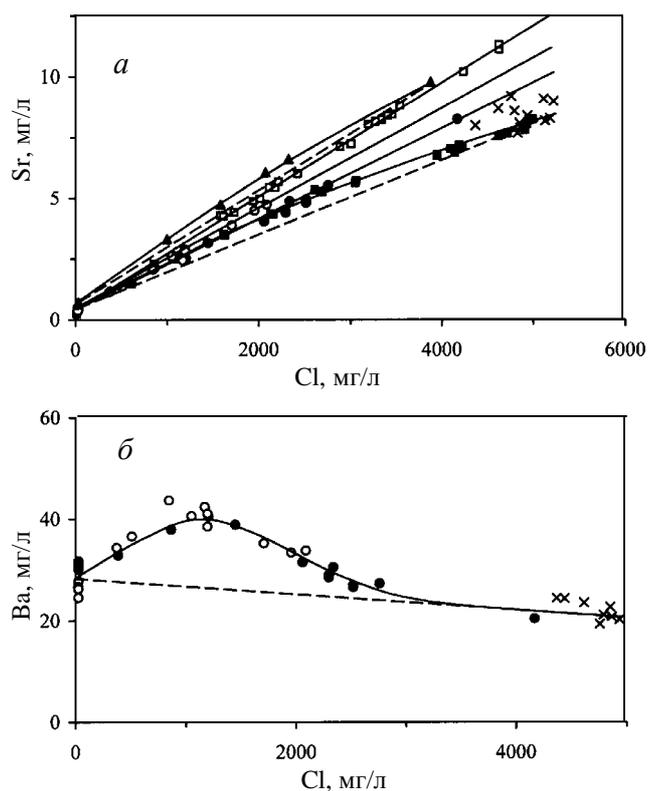


Рис. 2. Зависимости концентраций растворенных Sr и Ba от содержания хлоридов в устье Волги:

× — 1995 г. [27], ■ — 1996 г., □ — 2003 г., ● — 2004 г., ○ — 2005 г., ▲ — 2006 г. Здесь и далее на рис. 2–6 пунктиром обозначены расчетные линии консервативного смешения

небольшое превышение его концентраций относительно расчетных значений по уравнению консервативного смешения (рис. 2), соответственно 0,75 мг/л (18%) и 0,40 мг/л (8%) при содержании хлоридов 2 г/л. Это связано, по-видимому, с неодинаковой трансформацией вод в проточных и застойных областях зоны смешения за счет испарения и биологической ассимиляции при крайне незначительной роли химических процессов [26]. Кроме того, значительная межгодовая изменчивость концентрации стронция на морской границе зоны смешения может быть следствием изменения объемов речного стока и интенсивности испарения на устьевом взморье.

Для бария в устье Волги отмечалось более существенное превышение концентраций относительно расчетных значений по уравнению консервативного смешения, достигавшее 13,6 мкг/л (52%) при содержании хлоридов 1,2 г/л. Неконсервативное поведение бария предположительно обусловлено его дополнительным поступлением в раствор в результате десорбции с речных взвесей, состав обменного комплекса которых претерпевает существенные изменения при взаимодействии с морской водой. Обращает на себя внимание практически одинаковая форма зависимостей между концентрациями бария и хлоридов в 2004 и 2005 гг. и хо-

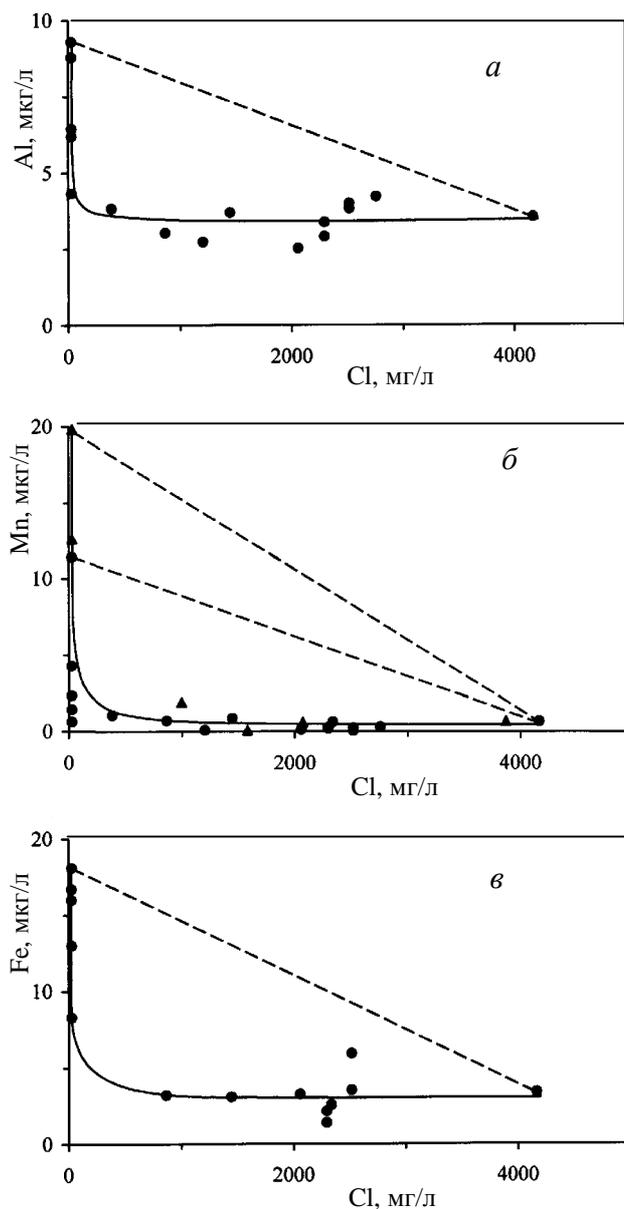


Рис. 3. Зависимости концентраций растворенных алюминия (а), марганца (б) и железа (в) от содержания хлоридов в устье Волги:

● — 2004 г., ▲ — 2006 г.

рошая согласованность с данными В.С. Брезгунова и В.И. Ферронского [27] по Северному Каспию.

Для марганца, железа и алюминия в устье Волги наблюдалось резкое снижение концентраций на начальном этапе смешения с морской водой, затем их содержание оставалось примерно постоянным и равным содержанию в морской воде (рис. 3).

Максимальные потери этих элементов составляли соответственно 16,9, 12,6 и 5,4 мкг/л (91, 74 и 59%) при содержании хлоридов 0,2–0,3 г/л. Согласно результатам экспериментов и натуральных наблюдений [28], растворенное железо интенсивно удаляется с гуминовыми

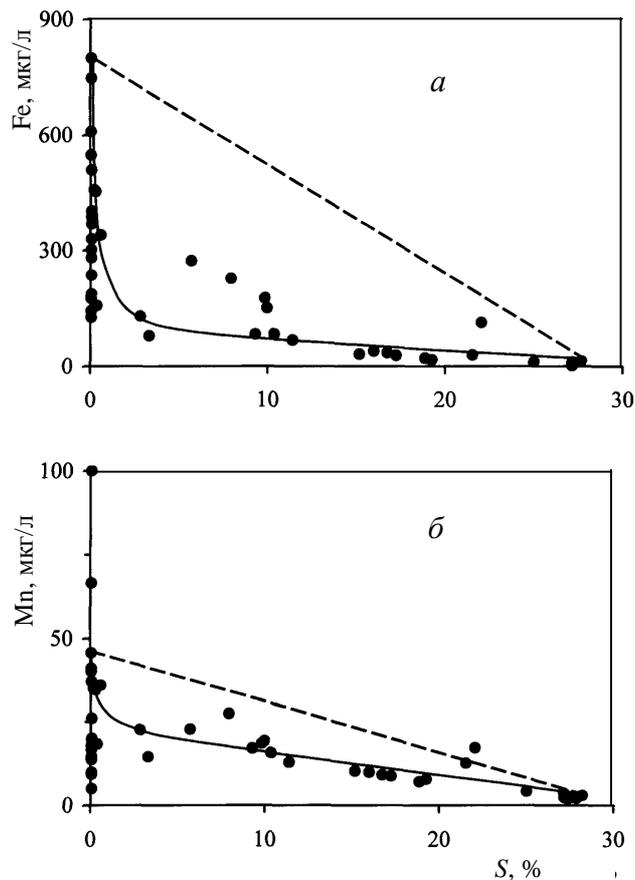


Рис. 4. Зависимости концентраций растворенных железа (а) и марганца (б) от солености в устье Северной Двины в мае 2006 г. (по данным В.В. Гордеева и В.П. Шевченко)

кислотами на начальных стадиях осолонения в результате флоккуляции коллоидов. Сходные формы кривых позволяют предположить, что миграция алюминия и марганца в зоне смешения вод Волги и Каспийского моря также контролируется процессами флоккуляции. В устье Северной Двины в мае 2006 г. было установлено аналогичное поведение железа и марганца (рис. 4), свидетельствующее о том, что основные биогеохимические процессы в устьевых областях рек протекают даже на пике весеннего половодья, когда скорости течения максимальные, хотя и не столь интенсивно по сравнению с летним периодом.

Наиболее сложные зависимости от содержания хлоридов в устье Волги характерны для титана и свинца (рис. 5): с ростом солености концентрации этих элементов сначала резко снижались, а затем плавно возрастали, достигая для свинца уровня содержания в речной водной массе. Максимальные потери титана составляли 0,55 и 2,4 мкг/л (64 и 88%) при содержании хлоридов 0,2 г/л в 2004 и 2006 гг. соответственно; свинца — 0,37 и 0,40 мкг/л (52 и 87%) при содержании хлоридов 0,6 и 0,2 г/л в 2004 и 2005 гг. соответственно. О причинах такого распределения судить довольно сложно в связи с крайней малочисленностью литературных данных по титану и свинцу. Можно лишь отметить, что увеличе-

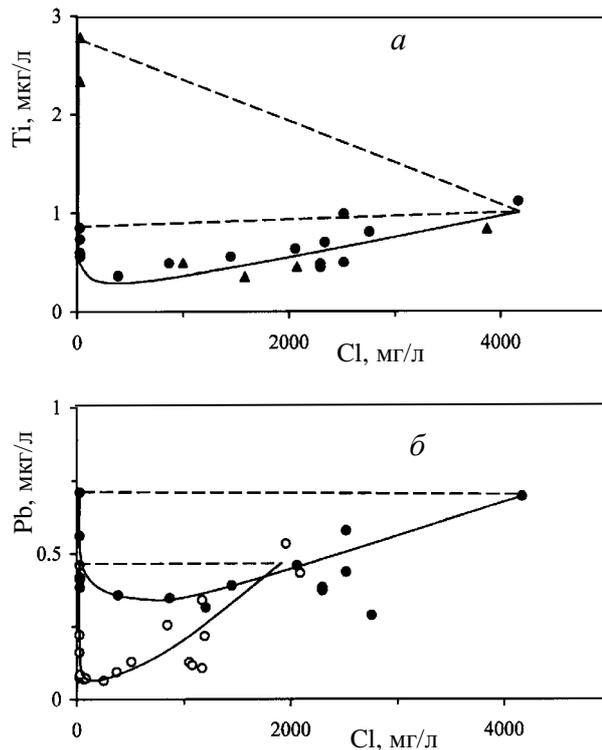


Рис. 5. Зависимости концентраций растворенных титана и свинца от содержания хлоридов в устье Волги: ● — 2004 г., ○ — 2005 г., ▲ — 2006 г.

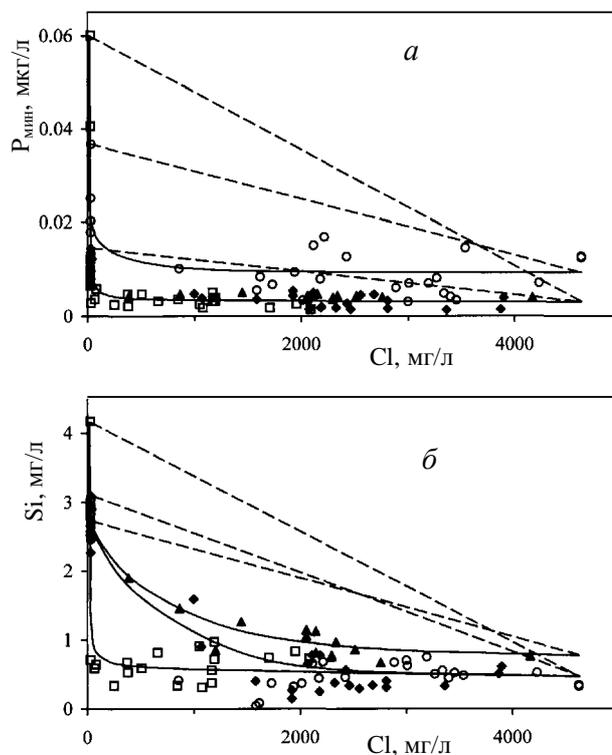


Рис. 6. Зависимости концентраций растворенного минерального фосфора (а) и кремния (б) от содержания хлоридов в устье Волги: ○ — 2003, ▲ — 2004, □ — 2005, ◆ — 2006 гг.

ние концентрации растворенных микроэлементов при смешении с морской водой может быть обусловлено снижением коэффициентов активности в результате комплексообразования с хлоридами и сульфатами и, соответственно, уменьшением доли сорбированных форм.

Для биогенных элементов в устье Волги установлено сильно неконсервативное поведение (рис. 6). Наблюдается периодичность в интенсивности извлечения фосфатов и кремния из раствора в разные годы: в 2003 и 2005 гг. отмечалась наибольшая неконсервативность поведения кремния, тогда как в 2004 и 2006 гг. происходило практически полное изъятие растворенных фосфатов. Максимальные потери минерального фосфора наблюдались при содержании хлоридов 0,2 г/л, соответственно 0,022, 0,008, 0,054 и 0,009 мг/л (60, 63, 91 и 64%) в 2003, 2004, 2005 и 2006 гг. Максимальные потери кремния в 2003 и 2005 гг. наблюдались при содержании хлоридов 0,2 мг/л: 2,32 и 3,33 мг/л (76 и 82%), тогда как в 2004 и 2006 гг. удаление кремния не превышало 1,02 и 1,49 мг/л, или 46 и 62% при содержании хлоридов 1,2 г/л. Межгодовые вариации содержания биогенных элементов в речной воде, по-видимому, определяются изменчивостью условий формирования стока на водосборе, а изменение их концентраций на морской границе зоны смешения контролируется в основном

интенсивностью биологической ассимиляции и регенерации в пределах устьевого взморья.

В устьях Северной Двины и Онеги распределение минерального фосфора и кремния в течение всех гидролого-гидрохимических съемок было неконсервативным (рис. 7). При этом в вегетационный период, с апреля по август 2003 г., в устье Северной Двины постепенно снижалась концентрация изучаемых элементов как на речной, так и на морской границе зоны смешения, что, по-видимому, связано с превышением интенсивности притока органического вещества над деструкцией. Наиболее сильно неконсервативность проявлялась для фосфатов, максимальное удаление которых в апреле и июне 2003 г. составляло соответственно 21 и 24% от содержания в речной водной массе 0,031 и 0,018 мг/л, тогда как для кремния аналогичные величины составляли соответственно 3 и 10% от его содержания в речных водах (5,6 и 2,3 мг/л). Для устья Онеги в августе 2004 г. были характерны более низкие концентрации минерального фосфора и кремния на протяжении всей зоны смешения.

Наиболее вероятной причиной неконсервативного поведения биогенных элементов является их извлечение фотосинтезирующими водными растениями. Правомерность сделанного предположения косвенно подтверждается близостью формы зависимостей концентраций обоих биогенных элементов от содержания хлоридов, несмотря на существенное различие их химических свойств. Согласно литературным данным [28], биологическое изъятие растворенных форм минерального фосфора и кремния наблюдалось также в устьях большинства других рек мира в вегетационный период.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что в устьевых областях рек происходит существенная химическая трансформация стока растворенных веществ. Потенциально наименее опасными загрязнителями являются микроэлементы, которые интенсивно удаляются из раствора при взаимодействии с морской водой. Микроэлементы с консервативным поведением занимают промежуточное положение, их концентрации определяются главным образом гидрофизическими процессами смешения речной и морской воды при подчиненном значении сорбционно-десорбционных и других внутриводоемных процессов. Наиболее чувствительны к антропогенному загрязнению компоненты, для которых установлено сильное превышение концентраций относительно расчетных значений по уравнению консервативного смешения.

Представленные результаты совместных работ российских и французских ученых свидетельствуют о широком диапазоне исследований в области геохимии окружающей среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Heinrich C. A., Günther D., Audétat A., Ulrich T., Frischknecht R. *Geology*, 1999, v. 27, p. 755—758.
2. Ulrich T., Günther D., Heinrich C.A. *Nature*, 1999, v. 399, p. 676—679.
3. Audétat A., Günther D., Heinrich C.A. *Econ. Geol.*, 2000, v. 95, p. 1563—1581.

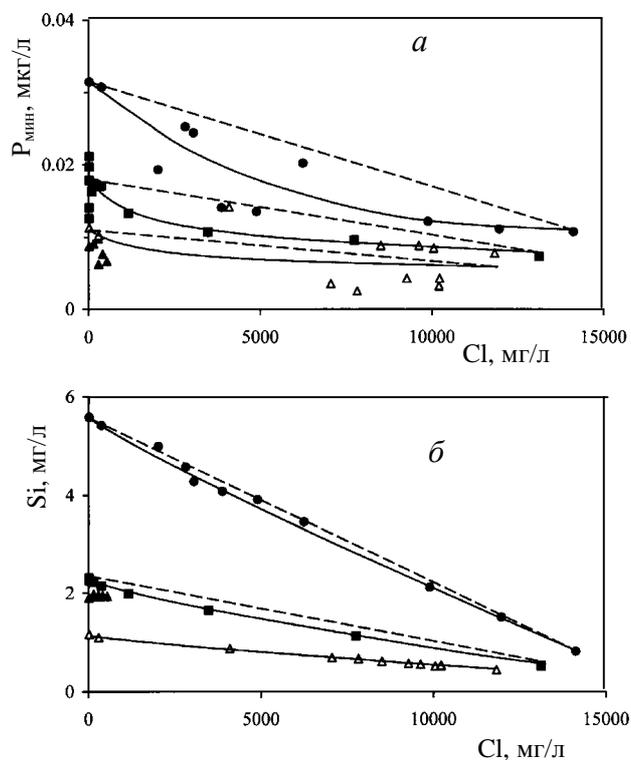


Рис. 7. Зависимости концентраций растворенного минерального фосфора (а) и кремния (б) от содержания хлоридов в устьях Северной Двины и Онеги:

устье Северной Двины, ● — апрель, ■ — июнь и ▲ — август 2003 г. [29]; устье Онеги, △ — август 2004 г.

4. Baker T., Van Achtenberg E., Ryan C.G., Lang J.R. *Geology*, 2004, v. 32, p. 117—120.
5. Williams-Jones A.E., Migdisov A.A., Archibald S.M., Xiao Z. In: Water-rock interactions, ore deposits, and environmental geochemistry. Eds. R. Hellmann, S.A. Wood. A Tribute to David A. Crerar: Geochemical Society Special Publication 7, 2002, p. 279—305.
6. Williams-Jones A.E., Heinrich C.A. *Economic Geology*, 2005, v. 100, № 7, p. 1287—1312.
7. Yudovskaya Marina A., Distler Vadim V., Chaplygin Ilya V., Mokhov Andrew V., Trubkin Nikolai V., Gorbacheva Sonya A. *Miner Deposita*, 2006, v. 40, p. 828—848.
8. Korzhinsky M.A., Tkachenko S.I., Bulgakov R.F., Shmulovich K.I. *Geochem. Intl.*, 1996, v. 34, p. 1057—1064.
9. Taran Yu.A., Hedenquist J.W., Korzhinsky M.A., Tkachenko S.I., Shmulovich K.I. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, v. 59, p. 1749—1761.
10. Migdisov Art.A., Williams-Jones A.E., Suleimenov O.M. *Ibid.*, 1999, v. 63, p. 3817—3827.
11. Archibald S.M., Migdisov A.A., Williams-Jones A.E. *Ibid.*, 2001, v. 65, p. 4413—4423.
12. Archibald S.M., Migdisov A.A., Williams-Jones A.E. *Ibid.*, 2002, v. 66, p. 1611—1619.
13. Pokrovski G.S., Zakirov I.V., Roux J., Hazemann J.-L., Bychkov A.Yu., Golikova G.V. *Ibid.*, 2002, v. 66, p. 3453—3480.
14. Pokrovski G.S., Roux J., Harrichoury J.-C. *Geology*, 2005, v. 33, p. 657—660.
15. Akinfiyev N.N. *Geochem. Intl.*, 2000, v. 38, Suppl. 2, p. 214—S226.
16. Akinfiyev N.N., Diamond L.W. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2003, v. 67, p. 613—627.
17. Plyasunov A.V., O'Connell J.P., Wood R.H., Shock E.L. *Ibid.*, 2000, v. 64, p. 2779—2795.
18. Закиров И.В., Сретенская Н.Г. В сб.: Экспериментальные проблемы геологии. М.: Наука, 1994, p. 664—667.
19. Akinfiyev N.N., Diamond L.W.A. *Fluid Phase Equilibria*, 2004, v. 222-223, p. 31—37.
20. Алехин Ю.В., Лапицкий С.А., Пухов В.В., Ткаченко С.Ю. Экспериментальные исследования нуль-валентных форм переноса тяжелых металлов и глобальный цикл ртути. Материалы XV-го российского совещания по экспериментальной минералогии. Сыктывкар, Геопринт, 2005, с. 141—143.
21. Алехин Ю.В., Лапицкий С.А., Ковальская Н.В., Бычков Д.А. В сб.: Прикладная геохимия, вып. 5, Компьютерные технологии. М.: ИМГРЭ, 2004, с. 37—41.
22. Alekhin Y.V., Kovalskaya N.V., Lapitsky S.A., Minubayeva Z.I., Pagliarulo P. Experimental study of diffusional and filtrational migration of mercury mobile forms and cold emission endogenic flow. *Herald of the Earth Sciences Department RAS*, 1(21)'2003. URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2003/informbul-1_2003/hydroterm-15e.pdf
23. Савенко А.В. *Водные ресурсы*, 1999, т. 26, № 2, с. 248—251.
24. Бреховских В.Ф., Казмирук В.Д., Савенко А.В. *Геохимия*, 2005, № 6, с. 681—688.
25. Savenko A.V., Shevchenko V.P., Novigatskii A.N., Efimova L.E. *Oceanology*, 2003, v. 43, Suppl. 1, p. S99—S107.
26. Савенко А.В. *Геохимия стронция, фтора и бора в зоне смешения речных и морских вод*. М.: ГЕОС, 2003, 170 с.
27. Брезгунов В.С., Ферронский В.И. *Водные ресурсы*, 2004, т. 31, № 1, с. 73—77.
28. Гордеев В.В. *Речной сток в океан и черты его геохимии*. М.: Наука, 1983, 160 с.
29. Савенко А.В., Шевченко В.П. *Водные ресурсы*, 2005, т. 32, № 4, с. 459—463.