

ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ СОРБЦИОННО-СЕДИМЕНТАЦИОННОГО ПЕРЕНОСА КРЕМНИЯ С КАРБОНАТОМ КАЛЬЦИЯ В МИРОВОМ ОКЕАНЕ

А.В. Савенко¹, В.С. Савенко²

¹ МГУ имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, *Alla_Savenko@rambler.ru*

² МГУ имени М.В. Ломоносова, географический факультет

Экспериментально изучена сорбция растворенного кремния из морской воды на кальците и арагоните. Установлено, что в широком диапазоне концентраций (0–650 ммоль Si/м³) величина сорбции линейно зависит от содержания кремния. При типичной для глубинных водных масс концентрации растворенного кремния, равной 120 ммоль/м³, величина сорбции составляет 0.15 ± 0.03 ммоль Si/кг CaCO₃. Показано, что сорбционно-седиментационный механизм переноса кремния в составе осаждающегося карбонатного материала вносит пренебрежимо малый вклад в его геохимический баланс.

Ключевые слова: *кремний, карбонат кальция, сорбция, морская вода, Мировой океан.*

ASSESSMENT OF PARAMETERS OF SORPTION–SEDIMENTATION SILICIUM TRANSPORT WITH CALCIUM CARBONATE IN THE WORLD-WIDE OCEAN

A.V. Savenko¹, V.S. Savenko²

¹ *M.V. Lomonosov Moscow State University, faculty of geology*

² *M.V. Lomonosov Moscow State University, faculty of geography*

Sorption of dissolved silicium from seawater on calcite and aragonite was experimentally studied. It was established that the sorption value linearly depends on silicium content in a wide range of concentrations (0–650 mmol Si/m³). The sorption value makes 0.15 ± 0.03 mmol Si/kg CaCO₃ at the typical for deep water masses concentration of dissolved silicium equal 120 mmol/m³. It was shown that the sorption–sedimentation mechanism of silicium transport with precipitating carbonate material brings negligible contribution to its geochemical balance.

Keywords: *silicium, calcium carbonate, sorption, seawater, world-wide ocean.*

В водной толще Мирового океана содержание растворенных форм многих химических элементов характеризуется минимумом в верхнем квазиоднородном (эвфотическом) слое, увеличением в нижележащих слоях и близкими к постоянным значениями на глубинах свыше 2–4 км. Такой тип вертикального распределения концентраций назван «консервативным» [1]. Предполагается, что минимальные концентрации в эвфотическом слое связаны с извлечением химических элементов из раствора при их переходе в состав биогенного материала (органическое вещество, карбонаты кальция и магния, кремнезем) и растворением последнего в нижележащей водной толще, сопровождающимся возвратом ранее иммобилизованных химических элементов в исходное состояние.

Переход химических элементов из раствора в состав биогенного материала может осуществляться вследствие различных процессов: синтеза органического вещества, осаждения твердых фаз, сорбции, соосаждения и др. Все эти процессы действуют одновременно, что крайне затрудняет их индивидуальную количественную оценку по данным натурных наблюдений. Эффективным способом получения количественных характеристик отдельных процессов в этом случае является экспериментальное моделирование [2]. Целью настоящей работы было экспериментальное определение параметров сорбционно-седиментационного переноса кремния в водной толще Мирового океана, связанного с образованием и осаждением карбоната кальция.

Материал и методика исследований. Постановка и проведение экспериментов

В дистиллированную воду вносили 1 кг/м^3 аморфного SiO_2 и 0.5 кг/м^3 CaCO_3 , нагревали при перемешивании до кипения, давали остыть и выдерживали 2 недели, после чего отфильтровывали полученный раствор через запаренный плотный бумажный фильтр и добавляли к нему $1/5$ часть дистиллированной воды для исключения возможности образования твердой фазы SiO_2 . Концентрация кремния составила 1.5 моль/м^3 .

В восемь мерных колб на 250 мл вносили соответственно 0, 5.2, 12.9, 25.8, 38.7, 51.6, 77.3 и 103.1 мл исходного раствора с концентрацией кремния 1.5 моль/м^3 , по 2.5 мл раствора, содержащего 200 моль/м^3 NaHCO_3 , по 0.5 мл раствора, содержащего 100 моль/м^3 Na_2CO_3 , и дистиллированную воду до общего объема около 115 мл. После перемешивания в колбы добавляли 125 мл бескарбонатной искусственной морской воды с соленостью 70 ‰ и доводили до метки дистиллированной водой.

В герметичные пластиковые емкости вносили по 1 г синтезированных в лабораторных условиях образцов кальцита или арагонита с удельной площадью поверхности, равной соответственно 0.38 и $0.82 \text{ м}^2/\text{г}$. Затем к каждому минералу добавляли по 50 мл одного из восьми растворов морской воды с разным содержанием кремния (первая серия экспериментов). В оставшиеся в мерных колбах 150 мл морской воды вносили по 0.21 мл раствора HCl с концентрацией 1000 моль/м^3 и после перемешивания добавляли во вторую серию экспериментов по 50 мл морской воды с меньшей величиной рН. Из неизрасходованных 50 мл морской воды отбирали аликвоты для точного определения исходных концентраций кремния, а остаток смешивали и использовали для кинетических экспериментов с каждым из минералов с целью контроля установления равновесного состояния системы.

Опыты проводили при комнатной температуре ($22 \pm 1^\circ\text{C}$) в течение восьми суток при ежедневном интенсивном перемешивании (кинетические эксперименты показали, что сорбционное равновесие достигается уже на третьи сутки), после чего в них измеряли величину рН потенциометрическим методом с точностью ± 0.005 рН и выполняли фильтрацию растворов через мембранный фильтр 0.22 мкм для определения концентрации кремния колориметрическим методом с молибдатом аммония [3] с относительной погрешностью $\pm 3\%$.

В опытах с добавлением HCl величина рН была более низкой, чем в сериях без подкисления, однако различия были незначительными (около 0.1 рН) благодаря буферному действию твердой фазы карбоната кальция. Кроме того, как и следовало ожидать, происходило небольшое увеличение кислотности морской воды (на 0.05–0.1 рН) с ростом концентрации растворенной кремнекислоты (рис. 1).

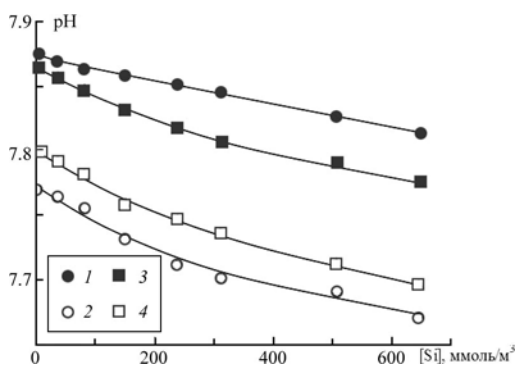


Рисунок 1. Изменение величины pH морской воды с ростом равновесной концентрации растворенного кремния в опытах по сорбции на карбонате кальция: 1 – кальцит, pH = 7.85 ± 0.02, 2 – кальцит, pH = 7.72 ± 0.04, 3 – арагонит, pH = 7.82 ± 0.03, 4 – арагонит, pH = 7.75 ± 0.04

Результаты исследований и их обсуждение

Результаты экспериментов представлены в таблице, где приведены также величины удельной сорбции растворенного кремния из морской воды на кальците и арагоните (Γ , ммоль Si/kg CaCO₃). Во всех опытах наблюдалась линейная зависимость удельной сорбции кремния от его равновесной концентрации в растворе ([Si], ммоль/м³):

$$\Gamma = k[\text{Si}],$$

причем эффективность сорбции на арагоните была выше по сравнению с кальцитом и в обоих случаях возрастала при снижении pH (рис. 2).

Удельная поверхность использовавшихся в экспериментах образцов кальцита и арагонита в 2–3 раза меньше таковой величины, определенной в [4] для раковинок планктонных фораминифер и птеропод (0.88–1.70 м²/г), однако эти различия не имеют принципиального значения, поскольку они, по-видимому, не выходят за пределы диапазона размеров частиц карбонатной биогенной взвеси, формирующей седиментационные потоки (очень мелкие карбонатные раковинки микронного и субмикронного размера, например кокколитофорид, из-за крайне низкой скорости погружения самостоятельно не участвуют в формировании седиментационных потоков, а переносятся в составе пеллет, выделяемых фильтрующим зоопланктоном). Это позволяет использовать полученные экспериментальные данные по величинам сорбции растворенного кремния на карбонате кальция без введения каких-либо поправок.

При качественном подобии вертикальное распределение растворенного кремния в водной толще имеет различия для разных океанов, которые относятся, прежде всего, к абсолютным значениям концентраций в промежуточных и глубинных водных массах. На глубинах свыше 2000 м содержание растворенного кремния в Атлантическом океане составляет 20–40 ммоль/м³, тогда как в других океанах – Тихом, Индийском и Антарктическом – концентрации заметно выше: 100–150 ммоль/м³ [5].

Вертикальный профиль концентрации растворенного кремния в Мировом океане приближенно описывается гиперболической функцией

$$[\text{Si}] = \frac{0.15H}{1 + 0.001H}, \quad (1)$$

где [Si] – концентрация растворенного кремния, ммоль/м³, H – глубина, м. Расчет по (1) позволяет вычислить концентрации растворенного кремния на разных глубинах (см. табл. 2).

Таблица 1. Сорбция кремния на кальците и арагоните из морской воды

Содержание CaCO ₃ , кг/м ³	Концентрация кремния, ммоль/м ³		Удельная сорбция Г, ммоль Si/кг CaCO ₃	рН
	исходная	равновесная		
<i>Кальцит</i>				
20	5.0	4.6	0.02	7.87
	37.4	36.2	0.06	7.87
	83.4	81.6	0.09	7.86
	155	152	0.15	7.86
	244	239	0.27	7.85
	320	314	0.33	7.84
	520	509	0.52	7.83
	664	651	0.67	7.81
20	5.0	4.6	0.02	7.77
	37.4	35.9	0.07	7.76
	83.4	80.7	0.13	7.75
	155	150	0.21	7.73
	244	238	0.30	7.71
	320	313	0.36	7.70
	520	508	0.60	7.69
	664	648	0.82	7.67
<i>Арагонит</i>				
20	5.0	4.6	0.02	7.87
	37.4	36.2	0.06	7.86
	83.4	81.3	0.10	7.85
	155	151	0.16	7.83
	244	238	0.30	7.82
	320	312	0.39	7.81
	520	508	0.60	7.79
	664	650	0.75	7.78
20	5.0	4.6	0.02	7.80
	37.4	35.9	0.07	7.79
	83.4	80.7	0.13	7.78
	155	151	0.19	7.76
	244	238	0.33	7.75
	320	311	0.45	7.74
	520	506	0.67	7.71
	664	647	0.89	7.70

Таблица 2. Концентрации растворенного кремния на различных глубинах

H, м	0	100	200	500	1000	2000	4000	6000
[Si], ммоль/м ³	0	14	25	50	75	100	120	129

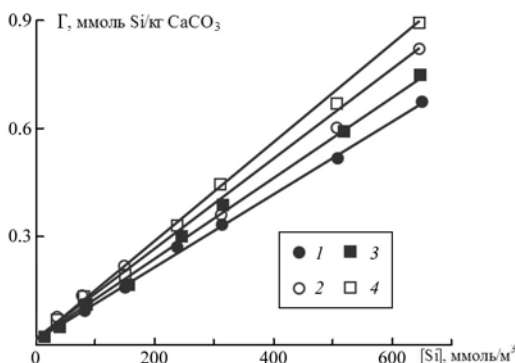


Рисунок 2. Зависимость величины удельной сорбции кремния на карбонате кальция из морской воды от равновесной концентрации растворенного кремния: 1 – кальцит, $pH = 7.85 \pm 0.02$, 2 – кальцит, $pH = 7.72 \pm 0.04$, 3 – арагонит, $pH = 7.82 \pm 0.03$, 4 – арагонит, $pH = 7.75 \pm 0.04$

Карбонат кальция устойчив только в поверхностных водах, где наблюдается состояние пересыщения, достигающее максимальных величин в тропических районах [6]. Ниже верхнего квазиоднородного слоя морская вода недосыщена по карбонату кальция, который растворяется со скоростью, прямо пропорциональной степени недосыщения [7]. При этом на глубинах свыше 3000–4000 м степень недосыщения резко возрастает, что сопровождается таким же резким увеличением скорости растворения осаждающегося карбонатного материала [8]. Различные минеральные виды карбоната кальция (кальцит, арагонит, магниезальный кальцит) обладают разной растворимостью, по величине которой располагаются в ряд:

$$\text{кальцит} < \text{магниезальный кальцит} < \text{арагонит} ,$$

и глубина начала резкого увеличения скорости растворения тем меньше, чем больше величина растворимости [9].

На скорость растворения карбоната кальция оказывает влияние агрессивность среды, определяемая, главным образом, температурой, парциальным давлением CO_2 и величиной pH. Вертикальное распределение этих параметров в разных районах океана различно, поэтому положение лизоклина – верхней границы зоны интенсивного растворения – изменяется в пределах нескольких сотен метров.

В водной толще над лизоклином растворение осаждающегося карбоната кальция идет с небольшой скоростью, в силу чего потерей массы карбонатов можно пренебречь и считать постоянно обновляющуюся поверхность частиц твердой фазы находящейся в сорбционном равновесии с водной средой. Исходя из этих допущений, можно приблизительно оценить величину сорбционно-седиментационного потока кремния, достигающего поверхности лизоклина.

Примем, что седиментационный поток карбоната кальция равен $0.04 \text{ кг CaCO}_3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ [10, 11] и при подходе к лизоклину твердая фаза находится в сорбционном равновесии с морской водой, содержащей 120 ммоль Si/м^3 , что в соответствии с данными наших экспериментов приводит к величине удельной сорбции $0.15 \pm 0.03 \text{ ммоль Si/кг CaCO}_3$. Отсюда следует, что в течение года на единицу площади

поверхности лизоклина поступает $0.04 \cdot 0.15 = 0.006$ ммоль Si/(м²·год), или 0.17 мг Si/(м²·год). Это малая величина, не влияющая на параметры распределения растворенного кремния в водной толще. Действительно, используя уравнение (1), можно оценить массу растворенного кремния (m_{Si} , ммоль), содержащуюся в столбе водной толщи высотой пять тысяч метров с площадью сечения 1 м²:

$$m_{\text{Si}} = \int_0^{5000} \frac{0.15H}{1+0.001H} dH = 4.8 \cdot 10^5 \quad (2)$$

Годовой сорбционно-седиментационный перенос кремния составляет всего лишь $3 \cdot 10^{-5}\%$ общей массы растворенного кремния в водной толще, т.е. этот вид массопереноса кремния в океане вносит пренебрежимо малый вклад в его геохимический баланс.

Несущественная роль сорбционно-седиментационного переноса кремния в океане связана с наличием гораздо более мощного процесса образования, осаждения и растворения биогенного кремнезема. Однако для многих микроэлементов, особенно элементов-гидролизатов, не образующих собственных твердых фаз, сорбционно-седиментационный механизм массопереноса может, по-видимому, иметь первостепенное значение.

Выводы

Величина сорбции кремния на кальците и арагоните из морской воды линейно зависит от содержания растворенного кремния в интервале от 0 до 650 ммоль Si/м³, т.е. во всем диапазоне наблюдаемых концентраций кремния в океане. При типичной для глубинных водных масс концентрации растворенного кремния 120 ммоль Si/м³ величина сорбции составляет 0.15 ± 0.03 ммоль Si/кг CaCO₃.

Сорбционно-седиментационный механизм переноса кремния в составе осаждающегося карбонатного материала не играет существенной роли в океанской геохимии кремния, для которого намного более важен процесс образования, осаждения и растворения биогенного кремнезема.

Литература:

1. Bruland K.W. Trace elements in sea water // *Chem. Oceanogr.* 1983. V. 8. pp. 157–220.
2. Савенко В.С., Савенко А.В. Экспериментальные методы изучения низкотемпературных геохимических процессов. М.: ГЕОС, 2009. 303 с.
3. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. М.: Химия, 1971. 375 с.
4. Honjo S. Biogenic carbonate particles in the ocean; do they dissolve in the water column? // *The Fate of Fossil Fuel CO₂ in the Oceans*. N.Y.: Plenum Press, 1977. pp. 269–294.
5. Виноградов А.П. Введение в геохимию океана. М.: Наука, 1967. 215 с.
6. Алекин О.А., Ляхин Ю.И. Химия океана. Л.: Гидрометеоздат, 1984. 343 с.
7. Keir R.S. The dissolution kinetic of biogenic calcium carbonates in seawater // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1980. V. 44. No 2. pp. 241–252.
8. Peterson M.N.A. Calcite: Rates of dissolution in a vertical profile in the Central Pacific // *Science*. 1966. V. 154. No 3756. pp. 1542–1544.
9. Milliman J.D. Dissolution of aragonite, Mg-calcite, and calcite in the North Atlantic Ocean // *Geology*. 1975. V. 3. No 8. pp. 461–462.
10. Rowe G.T., Gardner W.D. Sedimentation rates in the slope water of the Northeast Atlantic ocean measured directly with sediment trap // *J. Mar. Res.* 1979. V. 37. No 3. pp. 581–600.
11. Лисицын А.П. Потоки вещества и энергии в океане и их биогеохимическое значение // *Биогеохимия океана*. М.: Наука, 1983. С. 201–274.