

УДК 550.42

## ПОГЛОЩЕННЫЙ КОМПЛЕКС ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ РЕЧНОГО СТОКА И ЕГО РОЛЬ В ГЕОХИМИЧЕСКОМ БАЛАНСЕ ОКЕАНА

© 2016 г. А. В. Савенко<sup>1</sup>, В. С. Савенко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Геологический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

<sup>2</sup>Географический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

119991 Москва, Ленинские горы;

E-mail: Alla\_Savenko@rambler.ru

Поступила в редакцию 03.09.2014 г.

Систематизированы и обобщены данные натурных наблюдений и экспериментальных исследований по изучению состава поглощенного комплекса твердых веществ речного стока и его трансформации в морской среде. Определены средние величины удельной поверхности речных взвесей (~20 м<sup>2</sup>/г) и общей обменной емкости твердых веществ материкового стока (~28 мг-экв/100 г, или 280 г-экв/т транспортируемого терригенного материала). Показано, что состав поглощенного комплекса речных взвесей, а также донных отложений рек и водоемов суши принципиально отличается от состава поглощенного комплекса донных отложений океанов и морей: в первом случае количественно преобладает кальций, во втором – натрий. При поступлении терригенного материала речного стока в океаны и моря происходит ионообменная трансформация состава поглощенного комплекса, выражающаяся в замещении ~80% обменного кальция в основном на натрий, а также калий и магний морской воды. За счет ионообменной трансформации состава поглощенного комплекса привнесимого с суши терригенного материала в океан ежегодно поступает 45.5 млн т растворенного кальция и удаляется соответственно 37.3, 12.8 и 3.9 млн т натрия, калия и магния. В относительных величинах это составляет +7.5, –12.3, –22.4 и –2.6% поступления кальция, натрия, калия и магния в океан с речным стоком.

DOI: 10.7868/S0024497X16010055

В теории литогенеза фазовая дифференциация вещества рассматривается в качестве одного из главных факторов, контролирующих миграцию и пространственное распределение химических элементов [Страхов, 1960; Холодов, 1993, 2006]. В настоящее время имеются сводки по валовому химическому составу растворенных и взвешенных веществ материкового стока [Martin, Meybeck, 1979; Gaillardet et al., 2003; Савенко, 2006; Viers et al., 2009; Гордеев, 2012], тогда как сведения о формах нахождения химических элементов в должной мере не систематизированы и рассеяны по многочисленным публикациям. В осадочном процессе миграция химических элементов происходит в разных формах: в кристаллической решетке минералов, в водных растворах в виде простых ионов и комплексных соединений, в форме коллоидов, газообразных веществ, в составе живых организмов, а также в адсорбированной форме – особом физико-химическом состоянии вещества на границе раздела вода–твердая фаза. Совокупность компонентов, адсорбированных на поверхности твердой фазы, принято называть поглощенным комплексом, состав которого легко и относительно быстро трансформируется при изменении состава растворов, контактирующих с твердой фазой. Для грубых взвесей доля адсорби-

рованных элементов от их общего содержания невелика, однако поглощенный комплекс тонких взвесей, обладающих большой удельной площадью поверхности, может содержать значительные количества химических элементов, сравнимые по порядку величины с количеством их растворенных форм. Это отмечалось для главных катионов речного стока [Kennedy, 1965; Sayles, Mangelsdorf, 1977, 1979; Савенко, 1999] и, по-видимому, в еще большей степени справедливо в отношении микроэлементов, для которых в силу их малой распространенности образование собственных минеральных фаз затруднено.

В настоящей статье сделана попытка систематизировать и обобщить имеющиеся данные по содержанию основных катионов в поглощенном комплексе твердых веществ материкового стока, а также количественно охарактеризовать процесс трансформации состава поглощенного комплекса терригенного материала при его взаимодействии с морской водой на стадии седиментогенеза.

### СОРБИЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ И СОСТАВ ПОГЛОЩЕННОГО КОМПЛЕКСА

По современным представлениям [Джейкок, Парфит, 1984], между любыми объемными фаза-

ми существует промежуточная поверхностная фаза, отличающаяся от объемных фаз по физическому состоянию и химическому составу. Адсорбция соответствует величине разницы масс компонентов в поверхностной фазе и гипотетическом суммарном объеме твердой и жидкой фаз, имеющих тот же объем, что и поверхностная фаза. Особенности кристаллической структуры некоторых минералов позволяют растворенным компонентам проникать в объемную фазу и адсорбироваться на так называемой “внутренней” поверхности – в межслоевом пространстве глинистых минералов или в каналах цеолитов. Это явление называют абсорбцией. Аналитические методики, применяемые для определения состава поглощенного комплекса, часто не дают возможности разделять адсорбированные и абсорбированные компоненты. Поэтому на практике обычно используют термин “сорбция”, объединяющий процессы адсорбции и абсорбции, и противоположное ему понятие “десорбция”, отражающее миграцию компонентов в обратном направлении.

Сорбционно-десорбционные процессы на границе раздела вода–твердая фаза можно рассматривать как реакции образования и разрушения поверхностных адсорбционных комплексов  $\overline{i_n X}$  в результате взаимодействия активных центров  $\overline{X}$ , находящихся на поверхности твердой фазы, с растворенным в воде компонентом  $i$ :

$$ni + \overline{X} = \overline{i_n X}, \quad (1)$$

$$K_i = \frac{[\overline{i_n X}]}{[i]^n [X]}, \quad (2)$$

где  $K_i$  – константа равновесия;  $[i]$  – концентрация компонента  $i$  в растворе;  $[X]$  и  $[\overline{i_n X}]$  – концентрации свободных и связанных адсорбционных центров на поверхности твердой фазы. Однако в отличие от чисто химических реакций на сорбционное равновесие накладывается ограничение: число активных центров и связанных с ними компонентов является для данной твердой фазы постоянной величиной:

$$\overline{X} + \overline{i_n X} = \Gamma_\infty, \quad (3)$$

где  $\Gamma_\infty = \text{const}$  – общая удельная емкость поглощенного комплекса сорбента. Из (2) и (3) следует уравнение для определения количества адсорбированного компонента  $i$ :

$$\Gamma_i = n[\overline{i_n X}] = \Gamma_\infty \frac{K_i n [i]^n}{1 + K_i [i]^n}, \quad (4)$$

где  $\Gamma_i$  – удельное сорбционное поглощение компонента  $i$ . При  $n = 1$  уравнение (4) соответствует изотерме сорбции Ленгмюра

$$\Gamma_i = \Gamma_\infty \frac{K_i [i]}{1 + K_i [i]}, \quad (5)$$

при  $K_i [i] \ll 1$  – изотерме адсорбции Фрейндлиха

$$\Gamma_i = A [i]^n, \quad (6)$$

где  $A = \text{const}$ . В подавляющем большинстве случаев сорбционные равновесия между минералами и природными водами описываются изотермами Ленгмюра и Фрейндлиха, причем изотерма Ленгмюра имеет предпочтение, поскольку устанавливает наличие предельной (максимальной) величины адсорбции.

При взаимодействии конденсированных фаз (минерал–раствор) свободные активные центры практически отсутствуют, и состав поглощенного комплекса определяется реакциями обмена

$$i + \overline{j} = \overline{i} + j, \quad (7)$$

где чертой сверху обозначены адсорбированные компоненты. В общем виде величина сорбции какого-либо компонента  $i$  зависит от содержания в растворе других компонентов  $j, \dots, q$  и в случае применимости изотермы Ленгмюра

$$\Gamma_i = \frac{\Gamma_\infty}{1 + K_{i,j} \frac{[j]}{[i]} + \dots + K_{i,q} \frac{[q]}{[i]}}, \quad (8)$$

где  $K_{i,j}, \dots, K_{i,q}$  – константы равновесия реакций обмена между ионами  $i$  и  $j, \dots, q$  в поглощенном комплексе сорбента [Никольский и др., 1987].

В.И. Лебедев [1965] предположил, что энергия перехода иона  $i$  из раствора в адсорбированное состояние ( $\Delta_i$ ) пропорциональна разности энергии дегидратации рассматриваемого компонента ( $H_i$ ) и его энергетического коэффициента в кристаллической решетке фазы-сорбента ( $EK_i$ ):

$$\Delta_i \sim H_i - EK_i. \quad (9)$$

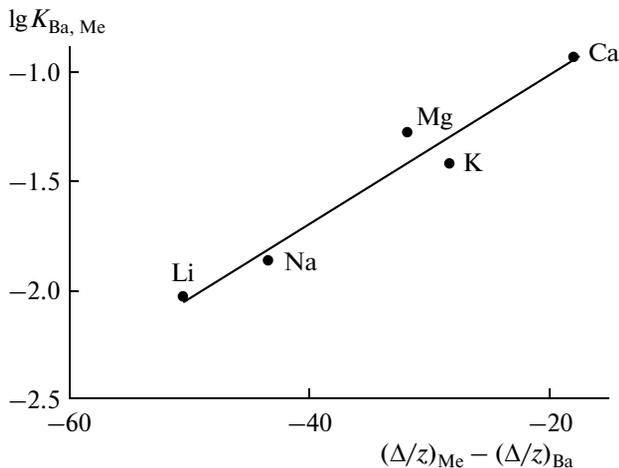
Основываясь на этой гипотезе, по разности  $\Delta$  можно приближенно оценить значения констант обмена ионов. Это было показано А.В. Савенко [2003] на примере констант реакций ионного обмена в поглощенном комплексе почв:

$$i + \overline{\text{BaX}} = \overline{iX} + \text{Ba}^{2+}, \quad (10)$$

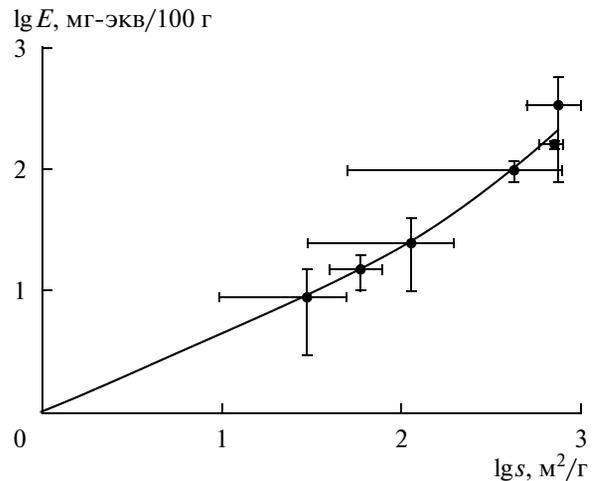
значения которых с коэффициентом корреляции  $r = 0.977$  описываются уравнением

$$\lg K_{\text{Me, Ba}} = -0.339 + 0.034 \left\{ \left( \frac{\Delta}{z} \right)_{\text{Me}} - \left( \frac{\Delta}{z} \right)_{\text{Ba}} \right\}, \quad (11)$$

где  $z$  – заряд ионов (рис. 1). Для компонентов основного солевого состава максимальное значение  $\Delta$  имеет  $\text{Ca}^{2+}$ , что, учитывая преимущественно гидрокарбонатно-кальциевый состав вод материкового стока, свидетельствует о преобладании этого иона в составе поглощенного комплекса



**Рис. 1.** Зависимость значений констант ионного обмена  $K_{Ba, Me}$  от величины  $(\Delta/z)_{Me} - (\Delta/z)_{Ba}$ , где  $\Delta = EK - \Delta G$ .



**Рис. 2.** Зависимость емкости поглощенного комплекса глинистых минералов и почвенного гумуса от величины их удельной поверхности, по данным [Грим, 1959; Ковда, 1973; Forstner, Wittmann, 1979; Дривер, 1985; Белицина и др., 1988].

речных взвесей. Вместе с тем, несмотря на значительно меньшую величину  $\Delta$  для натрия, при попадании терригенного материала речного стока в морскую среду следует ожидать вытеснение кальция из поглощенного комплекса натрием, поскольку содержание последнего в морской воде почти в 50 раз превышает концентрацию кальция.

Удельная сорбция должна быть нормирована на единицу площади поверхности твердой фазы:  $\Gamma_{i(s)}$ , моль/м<sup>2</sup>. Однако определение удельной площади поверхности фаз достаточно трудоемко и обычно пользуются величиной  $\Gamma_{i(m)}$ , отнесенной к единице массы сорбента (моль/г), которая связана с сорбционным поглощением на единицу площади поверхности соотношением

$$\Gamma_{i(m)} = \Gamma_{i(s)}s, \quad (12)$$

где  $s$  — удельная площадь поверхности (удельная поверхность) фазы-сорбента, м<sup>2</sup>/г.

Отношение количеств компонента, находящегося в одном и том же объеме воды в сорбированном и растворенном состояниях ( $\eta_i$ ), равно

$$\eta_i = \frac{\Gamma_{i(m)}m}{[i]} = k_{d(i)}m, \quad (13)$$

где  $m$  — концентрация взвешенного вещества в данном объеме воды;  $k_{d(i)}$  — коэффициент распределения.

Скорость установления сорбционного равновесия для различных растворенных веществ и минеральных фаз может сильно варьировать. В случае взвесей и донных отложений для достижения полного сорбционного равновесия достаточно, по-видимому, 20–30 суток [Кузнецов, Щебетковский, 1971; Nyffeler et al., 1984], но в условиях гидродинамически активной среды 80–90% компо-

нентов сорбируется на внешней поверхности в течение нескольких часов. При наличии на поверхности сорбента активных центров с разной энергией связи кинетика установления сорбционного равновесия может быть представлена в форме двух различающихся по скорости процессов: быстрого, продолжающегося не более 2–3 суток, и медленного, не прекращающегося в течение 10–20 суток [Madruга, Carreiro, 1988].

### УДЕЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ И ОБЩАЯ ОБМЕННАЯ ЕМКОСТЬ ВЗВЕСЕЙ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Удельная поверхность речных взвесей находится в диапазоне 6–52 м<sup>2</sup>/г, составляя в среднем около 20 м<sup>2</sup>/г. Эти величины близко соответствуют удельной поверхности слаболитифицированных осадочных пород, тогда как в результате катагенеза происходит снижение удельной поверхности примерно на порядок (табл. 1). Несмотря на значительный разброс измеренных величин удельной поверхности, с одной стороны, и общей обменной емкости различных минералов и почвенного гумуса, с другой, между ними наблюдается отчетливо выраженная положительная корреляция (рис. 2).

Важной характеристикой взвешенных веществ и донных отложений является общая обменная емкость ( $E$ ), которая соответствует величине максимальной сорбции ( $\Gamma_{\infty}$ ). Согласно имеющимся данным (табл. 2), значения общей обменной емкости взвешенных веществ и донных отложений рек и водоемов суши изменяются в широком диапазоне — от 1–2 до 60–70 мг-экв/100 г. При этом

Таблица 1. Удельная поверхность речных взвесей и осадочных пород

Объект и материал	$s, \text{ м}^2/\text{Г}$	Источник данных
Речные взвеси		
Рона	9.8	[Garnier et al., 1991]
Дон	18.3	О.С. Покровский*
Волга	23.4	то же
Урал	6.4	«
Лена	11.9	[Garnier et al., 1996]
Янцзы	~30 (6.6–51.4)	[Xiolan, Yian, 1990]
Хуанхэ	31.7	[Poulton, 1999]
Амазонка	15.4	то же
Осадочные породы		
Фосфориты, слабо катагенетически измененные	10–15	[Красильникова, Борисова, 1979]
То же, сильно катагенетически измененные	1.0–2.0	то же
Глинистые породы, слабо катагенетически измененные (глины)	40	«
То же, сильно катагенетически измененные (аргиллиты)	1.0–2.0	«
Кремнистые породы, слабо катагенетически измененные (диатомиты)	16–25	«
То же, сильно катагенетически измененные (фтаниты)	1.0–1.5	«
Океанские кремниевые организмы		
Скопления живых организмов	50–150	[Van Cappellen, Dixit, 1998]
Фрагменты отмерших организмов в осадках	$25 \pm 5$	то же

Примечание. \* Личное сообщение.

наблюдается отчетливо выраженная положительная корреляция между величиной общей обменной емкости и степенью дисперсности материала. Наиболее тонкие взвеси (фракция <1 мкм) имеют максимальную обменную емкость – в среднем 50 мг-экв/100 г. Благодаря этому общая обменная емкость взвесей и донных отложений увеличивается пропорционально доле глинистой фракции при небольших ее содержаниях и достигает постоянного значения по мере приближения доли глинистой фракции к 100% [Паламарчук, 1972]. Взвешенные вещества и донные отложения рек США и водохранилищ Днепровского каскада, относимые к пескам, алевритам и глинам, характеризуется очень близкими значениями общей обменной емкости, которые равны в среднем соответственно 5, 15 и 36 мг-экв/100 г.

Отмеченная связь между величиной общей обменной емкости частиц и степенью их дисперсности является, по-видимому, одной из главных причин того, что взвесь и донные отложения рек Центральной Азии характеризуются низкими и примерно одинаковыми величинами общей обменной емкости (около 11 мг-экв/100 г). На водо-

сборах этих рек доминирует механическая денудация при относительно малой интенсивности химического и биологического выветривания, в результате чего происходит значительное увеличение содержания грубых взвесей. В других районах, где механическая денудация не столь сильно превосходит химическую эрозию, общая обменная емкость взвесей и донных отложений существенно выше, составляя в среднем соответственно 30 и 19 мг-экв/100 г.

Если считать, что последние цифры характеризуют общую обменную емкость взвесей и влекомых наносов, на долю которых в речном стоке приходится соответственно 80 и 20% [Савенко, 2006], средняя величина общей обменной емкости твердых веществ материкового стока будет равна ~28 мг-экв/100 г, или 280 г-экв/т транспортируемого терригенного материала.

К близким результатам приводит и другой расчет, основывающийся на данных об общей обменной емкости терригенного материала разного гранулометрического состава. Химический состав твердых веществ речного стока близко соответствует составу глинистых и песчаных осадоч-

**Таблица 2.** Общая обменная емкость поглощенного комплекса (*E*) взвешенных веществ и донных отложений водных объектов суши\*

Объект и материал	<i>E</i> , мг-экв/100 г		Источник данных
	водная взвесь	донные отложения	
<i>Северная Америка</i>			
Талые воды ледника Таку, Аляска	32.0	—	[Sharma, 1970]
р. Крукед, США:			
пески	18	13	[Kennedy, 1965]
алевриты	—	32	то же
глины	—	65	«
р. Мэд, США:			
пески	7.0	6.1	«
алевриты	7.0	8.2	«
глины	18	20	«
р. Кач-Крик, США:			
пески	—	3.7	«
алевриты	—	14	«
глины	—	34	«
р. Косумнес, США:			
пески	7.9	2.9	«
алевриты	15	18	«
глины	—	37	«
р. Биг-Хорн, США:			
пески	3.6	1.8	«
алевриты	14	14	«
глины	40	42	«
р. Шайенн, США:			
пески	—	1.5	«
глины	—	25	«
р. Анимас, США:			
пески	6.6	3.5	«
алевриты	18	20	«
глины	28	37	«
р. Сан-Хуан, США:			
пески	2.5	1.2	«
алевриты	19	16	«
глины	42	47	«
р. Рио-Гранде, США:			
пески	3.0	1.2	«
алевриты	28	—	«
глины	48	—	«
р. Пекос, США:			
пески	4.7	1.0	«
алевриты	15	7.5	«
глины	42	35	«

Таблица 2. Продолжение

Объект и материал	E, мг-экв/100 г		Источник данных
	водная взвесь	донные отложения	
р. Колорадо, США:			
пески	3.1	1.6	«
алевриты	20	12	«
глины	44	41	«
р. Элк-Крик, США:			
пески	3.3	0.6	«
алевриты	25	14	«
глины	46	46	«
р. Канзас, США:			
пески	1.8	0.6	«
алевриты	21	10	«
глины	56	52	«
р. Миссисипи, США:			
пески	3.4	1.0	«
алевриты	18	11	«
глины	49	42	«
р. Грин-Ривер, США:			
пески	—	0.8	«
алевриты	11	7.3	«
глины	20	22	«
р. Ликинг, США:			
пески	—	5.7	«
алевриты	11	7.4	«
глины	20	28	«
р. Ядкин, США:			
пески	4.8	0.3	«
алевриты	8.8	4.5	«
глины	14	16	«
р. Джуниата, США:			
пески	7.8	3.2	«
алевриты	15	7.2	«
глины	17	22	«
р. Брендивайн-Крик, США:			
пески	8.2	2.7	«
алевриты	9.6	8.3	«
глины	22	22	«
р. Гудзон (устье), илы, США	—	13.3	[McCrone, Koch, 1968]
р. Рио-Амека, Мексика, глины	76.0	—	[Russell, 1970]

Таблица 2. Продолжение

Объект и материал	<i>E</i> , мг-экв/100 г		Источник данных
	водная взвесь	донные отложения	
<i>Южная Америка</i>			
р. Амазонка, среднее	29.7	—	[Sayles, Mangelsdorf, 1979]
то же, г. Обидус:			то же
>74 мкм	8.4	—	«
40–74 мкм	15.1	—	«
20–40 мкм	15.1	—	«
2–20 мкм	22.6	—	«
<2 мкм	40.9	—	«
<i>Африка</i>			
р. Нил:			
валовая проба	—	30.0	[Молодцов, 1964]
фракция <1 мкм	—	37.3	то же
<i>Европа</i>			
оз. Иствейт, Великобритания	—	15.3	[Gorham, 1961]
р. Рона (дельта)	22.0	—	[Garnier et al., 1991]
р. Рейн	—	23.0	[Beelen, Keulen, 1990]
р. Дунай (дельта), илы	—	23.0	[Зайцева, 1962]
Киевское водохранилище:			
пески	—	3.77	[Новиков, 1985]
заиленные пески	—	5.00	то же
песчанистые илы	—	19.3	«
глинистые илы	—	40.5	«
илы	—	25.4	[Паламарчук, 1972]
Каневское водохранилище:			
песчанистые илы	—	19.4	[Новиков, 1985]
глинистые илы	—	23.6	то же
Кременчугское водохранилище:			
заиленные пески	—	11.4	«
песчанистые илы	—	28.2	«
глинистые илы	—	37.6	«
илы	—	58.7	[Паламарчук, 1972]
Днепродзержинское водохрани- лище, пески	—	6.88	[Новиков, 1985]
Запорожское водохранилище, глинистые илы	—	44.2	то же
Каховское водохранилище, илы	—	44.3	[Паламарчук, 1972]
Ладожское озеро:			
алевролитовые илы	—	7.2–16.8	[Семенович, 1966]
алевритовые илы	—	16.4–30.4	то же
глинистые илы	—	12.3–47.3	«
р. Риони	53–73	—	[Скворцов, 1950]

Таблица 2. Продолжение

Объект и материал	<i>E</i> , мг-экв/100 г		Источник данных
	водная взвесь	донные отложения	
<i>Азия</i>			
Бассейн Каспийского моря:			
р. Пирсагат	25.1	—	[Нестерова, 1965]
р. Кура	27.0	—	то же
р. Кура и притоки	21.6	—	[Горбунов, 1958]
то же, фракция <1 мкм	43.5	—	то же
Центральная Азия:			
р. Атрек		11.2	
р. Сумбар	13.6	12.3	[Кузнецов и др., 1987]
р. Мургаб	9.55	5.76	«
То же	6.2	—	[Молодцов, 1963]
То же, фракция <1 мкм	55.1	—	то же
р. Кушка	28.1	—	«
то же, фракция <1 мкм	67.5	—	«
р. Зеравшан	6.75	—	«
то же	4.80	—	[Кузнецов и др., 1987]
р. Язгулем	3.75	—	то же
р. Ванч	2.86	—	«
р. Вахш	7.80	—	«
р. Сурхоб	2.81	—	«
р. Кызылсу	5.98	—	«
р. Обихингоу	1.40	—	«
р. Амударья	9.34	—	[Ковда и др., 1959]
то же	7.44	—	[Кузнецов и др., 1987]
р. Амударья и каналы	9.90	11.8	[Горбунов, 1958]
то же, фракция <1 мкм	35.9	35.3	то же
р. Амударья (дельта), водный поток	—	2.23	[Клюканова, 1967]
то же, застойные воды	—	8.75	то же
р. Нарын	5.95	—	[Кузнецов и др., 1987]
р. Малый Нарын	1.97	—	то же
р. Акбура	6.78	—	«
р. Исфара	3.78	—	«
р. Сох	2.12	—	«
р. Сырдарья	6.91	—	«
Ирригационные системы Средней Азии	8.52 (4.0–15.0)	—	[Молодцов, 1963; Клюканова, 1969; Кузнецов и др., 1987]
р. Иргиз	10.8	—	[Кузнецов и др., 1987]
р. Тургай	2.98	—	то же
р. Текес	25.5	—	«
р. Кузбек	22.8	—	«

Таблица 2. Окончание

Объект и материал	E, мг-экв/100 г		Источник данных
	водная взвесь	донные отложения	
р. Талас	2.99	—	«
р. Чу	—	12.5	«
р. Тюп	—	16.6	«
р. Джергалан	—	4.47	«
р. Сарыджаз	—	2.41	«
р. Или	—	5.24	«
р. Текес	—	9.96	«
р. Чарын	—	8.85	«
р. Чилик	—	17.0	«
р. Ния	3.97	—	[Кузнецов, Шелякина, 1961]
р. Керия	2.32	—	то же
р. Гума	2.12	—	«
р. Онгиин-гол	10.4	—	[Кузнецов, Шелякина, 1963]
р. Тацин	8.40	—	то же
р. Туйн-гол	4.83	—	«
р. Орхон	7.06	—	«
р. Тола	7.68	—	«
Братское водохранилище:			
пески	—	11.8	[Карнаухова, 2000]
алевролитовые илы	—	14.8	то же
алевритовые илы	—	23.1	«
глинистые илы	—	21.4	«
р. Яхаги, Япония	—	3.4	[Tada, Suzuki, 1982]
р. Цуруми, Япония	—	20.9	то же
<i>Австралия и Океания</i>			
р. Флай, Папуа–Новая Гвинея	16.0	—	[Salomons, Eagle, 1990]
<i>Средние значения</i>			
реки США:			
пески	5.7	2.8	Данная работа
алевриты	16.0	12.4	то же
глины	33.7	34.0	«
реки, фракция <1 мкм**	50.5		«
Днепровские водохранилища:			
пески		5.3	«
алевриты		16.7	«
глины		39.2	«
реки за исключением рек Центральной Азии***	29.6	19.3	«
реки Центральной Азии	11.2	11.0	«

Примечание. \* Здесь и в табл. 3–6 прочерк — отсутствие данных. \*\* Среднее по данным для рек Куры, Мургаба, Кушки, Амударьи. \*\*\* Для валовых проб, не дифференцированных по гранулометрическому составу.

ных пород, взятых в соотношении 2 : 1 [Савенко, 2006]. Предположим, что таким же соотношением выражается гранулометрический состав твердого материала речного стока. Поскольку общая обменная емкость песчаных и глинистых фракций взвесей и донных отложений рек и водоемов суши составляет в среднем 5 и 36 мг-экв/100 г (табл. 2), средняя величина общей обменной емкости будет равна 26 мг-экв/100 г, что всего лишь на 7% ниже предыдущей оценки.

Результаты измерений общей обменной емкости донных отложений океанов и морей суммированы в табл. 3. Среднее ее значение (19 мг-экв/100 г) совпадает с величиной, характерной для донных отложений рек и водоемов суши. То же свойственно и тонкой фракции (<1 мкм): средние значения общей обменной емкости для донных отложений океанов и морей, с одной стороны, и для водных объектов суши, с другой, составляют соответственно 49 и 50 мг-экв/100 г.

При высокой концентрации взвесей катионы поглощенного комплекса могут играть заметную роль в миграционных потоках химических элементов. Как следует из рис. 3, в реках США наблюдается тесная корреляция ( $r = 0.923$ ) между концентрацией взвеси ( $C_{\text{взвесь}}$ , мг/л) и долей поглощенных катионов в составе их растворенных и адсорбированных форм:

$$\lg \left( \frac{C_{\text{сорб}}^{\text{кат}}}{C_{\text{раств}}^{\text{кат}} + C_{\text{сорб}}^{\text{кат}}} \right) = 0.768 \lg C_{\text{взвесь}} - 3.49. \quad (14)$$

Согласно этой зависимости, доля поглощенных катионов равна 4% при концентрации взвешенных частиц 500 мг/л, увеличиваясь до 6.5, 11 и 22% при содержании взвеси соответственно 1000, 2000 и 5000 мг/л.

По наиболее обоснованной оценке [Дедков и др., 2000], материковый сток твердых веществ составляет 15 млрд т/год. При средней общей обменной емкости твердых веществ материкового стока 28 мг-экв/100 г (280 г-экв/т) поток обменных катионов в океан равен  $4.2 \times 10^{12}$  г-экв/год. В растворенной форме с речным стоком в океан поступает  $57.6 \times 10^{12}$  г-экв/год катионов [Савенко, 2001]. Отсюда следует, что сток в океан катионов поглощенного комплекса составляет около 7% их общего потока в растворенном и адсорбированном состояниях.

#### СОСТАВ ГЛАВНЫХ КАТИОНОВ ПОГЛОЩЕННОГО КОМПЛЕКСА РЕЧНЫХ ВЗВЕСЕЙ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ РЕК, ВОДОЕМОВ СУШИ, ОКЕАНОВ И МОРЕЙ

Приведенная выше оценка вклада поглощенного комплекса в перенос катионов основного солевого состава речных вод с суши в океан может существенно отличаться для разных элементов в силу се-

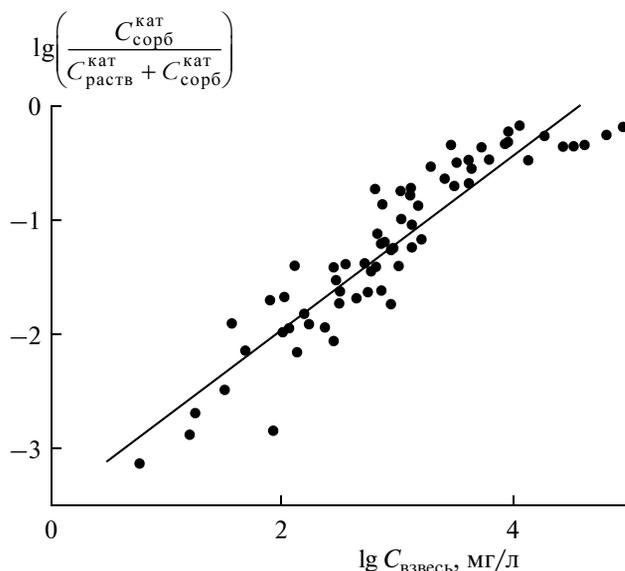


Рис. 3. Зависимость доли катионов, переносимых в поглощенном комплексе, от концентрации взвеси в реках США, по данным [Kennedy, 1965].

лективности их сорбции. Теоретические модели ионного обмена разработаны еще недостаточно хорошо, чтобы на их основе давать количественные оценки, в связи с чем приоритетное значение имеют данные натуральных наблюдений.

В табл. 4 и 5 приведены обобщенные результаты определения главных компонентов поглощенного комплекса речных взвесей и донных отложений рек и водоемов суши, а в табл. 6 представлены аналогичные данные для донных отложений океанов и морей. Поскольку в ряде работ либо имеются только суммы щелочных или щелочноземельных элементов, либо отсутствуют сведения об абсолютных концентрациях в мг-экв/100 г, нами рассчитывались два варианта средних величин: по абсолютному содержанию ионов в поглощенном комплексе и по составу в %-экв. Вычисленные таким образом средние значения различались, однако эти различия были невелики.

Поглощенный комплекс речных взвесей, включая реки Центральной Азии, характеризуется преобладанием кальция (в среднем 70%) при значительно меньшем содержании магния (~20%) и натрия с калием, суммарное содержание которых составляет около 10%, причем концентрация калия несколько выше, чем натрия. Для взвесей рек Центральной Азии, по которым имеется достаточно обширная база данных, характерно большое разнообразие состава поглощенного комплекса, что, по-видимому, связано с влиянием различий литологического состава пород водосборных бассейнов, особенно проявляющихся в условиях сильно расчлененного рельефа, конти-

**Таблица 3.** Общая обменная емкость поглощенного комплекса (*E*) поверхностных донных отложений океанов и морей

Объект и материал	<i>E</i> , мг-экв/100 г	Источник данных
<i>Океаны</i>		
Континентальный склон Южной Калифорнии	15.3	[Bishoff et al., 1975]
Тихий океан, северо-западная часть:		
среднее	21.6	[Зайцева, 1959]
фракция <1 мкм	49.5	то же
поверхностный слой	20.1	[Зайцева, 1966]
коричневые илы	47.5	то же
Северный Ледовитый океан, глинистые илы	17.9	[Тагеева, Тихомирова, 1962]
<i>Окраинные моря</i>		
Гренландское море, глинистые илы	9.6	[Тагеева, Тихомирова, 1962]
Баренцево море, глинистые илы	12.3	[Тагеева и др., 1961]
Карское море:		
алевритовые илы	16.2	то же
глинистые илы	17.1	«
Море Лаптевых	18.8	[Лапина, Семенов, 1973]
Восточно-Сибирское море	17.8	то же
Чукотское море:		
среднее	14.7	«
глинистые илы	13.1	[Тагеева и др., 1961]
Берингово море:		
среднее	17.8	[Зайцева, 1959]
фракция <1 мкм	52.0	то же
алевритово-глинистые илы	7.8	[Тагеева и др., 1961]
Охотское море:		
среднее	18.1	[Зайцева, 1959]
фракция <1 мкм	49.3	то же
Японское море:		
среднее	20.0	«
фракция <1 мкм	43.8	«
<i>Внутренние моря</i>		
Средиземное море, устьевое взморье р. Роны	22.4	[Garnier et al., 1991]
Черное море:		
среднее	26.1	[Зайцева, 1962]
северо-западная часть	17.3	[Левшенко, 1980]
восточная и северо-восточная части	25.7	[Витвицкая и др., 1977]
<i>Моря-озера (Каспийское море)</i>		
Северный Каспий:		
авандельта Волги	12.3	[Тагеева, Тихомирова, 1962]
открытое море	10.7	то же
Южный Каспий:		
устьевое взморье р. Куры	22.9	[Нестерова, 1965]
новокаспийские осадки	11.3	[Тагеева, Тихомирова, 1962]
<i>Средние значения</i>		
Океаны и моря	18.9	Данная работа
то же, фракция <1 мкм	48.6	то же
Каспийское море	14.3	«

нентального климата и слабого развития химического и биологического выветривания. Для этих рек в целом наблюдается снижение содержания поглощенного кальция до 50%, компенсирующееся возрастанием содержания магния до 40% при примерно таких же содержаниях натрия и калия.

В составе поглощенного комплекса донных отложений рек и водоемов суши практически повторяются закономерности, выявленные для водной взвеси. Для донных отложений, не относящихся к водным объектам Центральной Азии, также характерно преобладание кальция, на долю которого приходится в среднем 3/4 общей обменной емкости. Оставшаяся 1/4 часть распределяется между магнием и суммой натрия и калия в соотношении примерно 3 : 1. В отличие от речных взвесей, в поглощенном комплексе донных отложений калия немного меньше, чем натрия, однако данное расхождение не выходит за пределы точности оценок. Для донных отложений рек Центральной Азии содержание поглощенных кальция и магния в среднем составляет немногим менее 50 и 40%, что близко соответствует данным для поглощенного комплекса взвешенного вещества рек этого региона. Среднее содержание обменных форм щелочных элементов (12–14%) несколько выше, чем в речных взвесьях (~8%), и натрий также преобладает над калием.

Совершенно иная картина наблюдается для поглощенного комплекса донных отложений океанов и морей, где резко снижается содержание кальция (примерно до 15%) и возрастает содержание натрия (в среднем до 44%). Содержание калия и магния увеличивается соответственно до 15 и 26%, т.е. в 3.7 и 1.5 раза по сравнению с их содержанием в поглощенном комплексе взвесей и донных отложений рек и водоемов суши, исключая водные объекты Центральной Азии. Поглощенный комплекс донных отложений Черного и Азовского морей, воды которых испытывают сильное опресняющее воздействие речного стока, но сохраняют соотношение солей, свойственное нормальной морской воде, имеет практически тот же состав, что и осадки океанов и окраинных морей.

Состав катионов поглощенного комплекса донных отложений Каспийского моря-озера характеризуется повышенным содержанием кальция по сравнению с осадками океанов и морей (25–30%), которое в местах особо сильного влияния речного стока, например в авандельте Волги, достигает значений, свойственных речным взвесьям и пресноводным донным отложениям (75%). Некоторые наблюдения указывают на то, что поступивший в море с суши терригенный материал достаточно долго сохраняет “речной” тип поглощенного комплекса. Об этом в частности свидетельствуют данные Т.В. Левшенко [1980], согласно

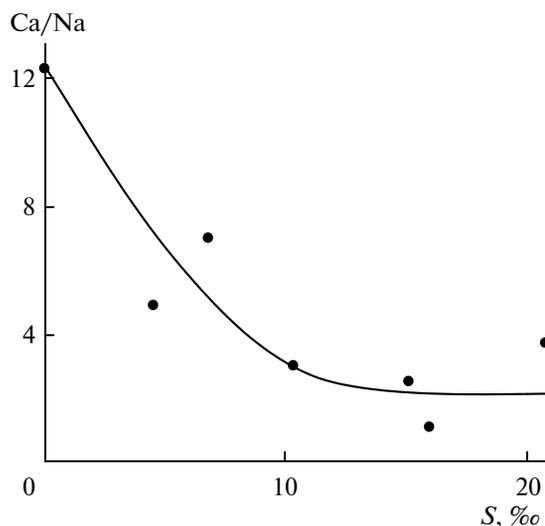


Рис. 4. Зависимость атомного отношения Ca/Na в поглощенном комплексе донных отложений эстуария р. Гудзон от солёности придонных вод, по данным [McCrone, Koch, 1968].

которым прибрежная взвесь имеет максимальное содержание поглощенного кальция, снижающееся по мере удаления в открытое море. И.Л. Нестерова [1965] также отмечала, что морская взвесь на расстоянии 2 км от берега по содержанию кальция в поглощенном комплексе мало отличается от речной взвеси, однако поглощенный комплекс донных отложений на том же расстоянии от берега имеет типично “морской” состав с низким содержанием обменного кальция.

Постепенное замещение поглощенного комплекса речного типа на морской отражается в составе обменных катионов осадков устьевых областей рек, отлагающихся в условиях разной солёности. В частности, по данным А.У. МакКрона и Р.К. Коха [McCrone, Koch, 1968], в поглощенном комплексе донных отложений эстуария р. Гудзон при увеличении солёности происходит закономерное снижение отношения Ca/Na (рис. 4). Это согласуется с общей тенденцией уменьшения концентрации кальция и увеличения концентрации натрия в поглощенном комплексе терригенного материала при взаимодействии с морской водой.

Вместе с тем изменения состава поглощенного комплекса донных отложений устьевых областей далеко не всегда находятся в простых взаимоотношениях с величиной солёности. К возникновению сильных отклонений от общей закономерности могут привести два фактора.

Во-первых, большую роль играет химический состав воды конкретной реки, переносящей терригенный материал, который впоследствии образует донные отложения в устьевых областях. Гид-

Таблица 4. Состав поглощенного комплекса речных взвесей

Объект	Мг-экв/100 г				% - экв				Источник данных
	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	
Талье воды ледника Таку, Аляска	0.77	0.43	4.56	26.19	2.4	1.3	14.3	82.0	[Sharma, 1970]
р. Рио-Амека, Мексика	6.0	12.0	10.0	48.0	7.9	15.8	13.2	63.1	[Russell, 1970]
р. Амазонка	0.10	0.34	4.30	19.80	0.4	1.4	17.5	80.7	[Sayles, Mangelsdorf, 1979]
р. Пирсагат, Кавказ	0.79	0.53	5.63	18.17	3.2	2.1	22.4	72.3	[Нестерова, 1965]
р. Кура, Кавказ	0.98	0.39	8.27	17.33	3.6	1.4	30.7	64.3	то же
<i>Центральная Азия</i>									
р. Мургаб	Не обн.	0.30	3.10	2.80	(0)	4.9	50.0	45.1	[Молодцов, 1963]
р. Кушка	Не обн.	0.45	13.60	14.05	(0)	1.6	48.4	50.0	то же
р. Зеравшан	Не обн.	0.21	1.24	5.30	(0)	3.1	18.4	78.5	«
то же	0.15	0.23	2.86	1.56	3.1	4.8	59.6	32.5	[Кузнецов и др., 1987]
р. Вахш	0.18	0.21	5.85	1.56	2.3	2.7	75.0	20.0	то же
р. Амударья	0.93	1.59	6.82	6.82	10.0	17.0	73.0	73.0	[Ковда и др., 1959]
то же	0.18	0.27	1.60	6.70	2.0	3.1	18.3	76.6	[Кузнецов и др., 1987]
р. Нарын	0.33	0.17	2.93	4.25	4.3	2.2	38.2	55.3	то же
Рр. Исфара	0.07	0.12	0.27	2.58	2.3	3.9	8.9	84.9	«
р. Сох	0.11	0.09	0.60	1.05	5.9	4.9	32.4	56.8	«
р. Сырдарья	0.61	0.30	2.54	3.64	8.6	4.2	35.8	51.4	«

Таблица 4. Окончание

Объект	Мг-экв/100 г				% - экв				Источник данных
	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	
Ирригационные системы Средней Азии	0.26	0.48	8.32		2.9	5.3	91.8		[Клюканова, 1969; Кузнецов и др., 1987]
то же, долина р. Зеравшан	Не обн.	0.18	1.39	6.11	(0)	2.3	18.1	79.6	[Молодцов, 1963]
р. Талас	0.17	0.42	1.60	0.80	5.7	14.0	53.5	26.8	[Кузнецов и др., 1987]
р. Ния	0.28	0.88	2.81		7.1	22.2	70.7		[Кузнецов, Шелякина, 1961]
р. Керия	0.30	0.88	1.14		12.9	37.9	49.2		то же
р. Гума	0.30	0.80	1.02		14.2	37.7	48.1		«
р. Онгинин-гол	0.48	0.31	9.62		4.6	3.0	92.4		[Кузнецов, Шелякина, 1963]
р. Тацин	0.65	0.31	7.44		7.7	3.7	88.6		то же
р. Луйн-гол	0.39	0.26	4.18		8.1	5.4	86.5		«
р. Орхон	0.43	0.26	6.37		6.1	3.7	90.2		«
р. Тола	0.33	0.20	7.15		4.3	2.6	93.1		«
<i>Средние значения</i>									
Реки за исключением рек Центральной Азии:									
по составу в мг-экв/100 г	1.7	2.7	6.6	25.9	4.6	7.3	17.9	70.2	Данная работа
по составу в %-экв					3.5	4.4	19.6	72.5	то же
Реки Центральной Азии:									
по составу в мг-экв/100 г	0.3	0.4	3.1	4.2	3.7	5.0	38.8	52.5	«
по составу в %-экв					2.9	4.3	38.0	54.8	«

Таблица 5. Состав поглощенного комплекса донных отложений рек и водоемов суши

Объект и материал	Мг-экв/100 г				% - экв				Источник данных
	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	
р. Гудзон (устье)	0.7	—	1.4	8.6	—	—	—	—	[McCrone, Koch, 1968]
Реки Атлантического побережья США	0.54	0.38	0.99	2.75	11.6	8.2	21.2	59.0	[Sayles, Mangelsdorf, 1977]
р. Нил	1.4	1.0	12.1	18.1	4.3	3.1	37.1	55.5	[Молодцов, 1964]
оз. Иствейт, Великобритания	1.03	0.42	1.76	12.13	6.7	2.7	11.5	79.1	[Gorham, 1961]
р. Дунай	0.46	0.30	7.20	15.07	2.0	1.3	31.3	65.4	[Зайцева, 1962]
то же, дельта	—	—	—	—	5.8	1.5	18.4	74.3	[Левшенко, 1980]
Киевское водохранилище:									
пески	—	—	1.17	3.40	—	—	22.3	64.9	[Новиков, 1985]
заиленные пески	—	—	1.60	7.26	—	—	15.7	71.2	то же
песчанистые илы	—	—	2.53	14.20	—	—	13.2	74.3	«
глинистые илы	—	—	4.33	26.43	—	—	12.9	78.8	«
илы	0.1	0.3	2.3	21.2	0.4	1.3	9.6	88.7	[Паламарчук, 1972]
Кременчугское водохранилище:									
заиленные пески	—	—	1.94	10.43	—	—	15.2	81.9	[Новиков, 1985]
песчанистые илы	—	—	3.58	26.86	—	—	11.5	85.9	то же
глинистые илы	—	—	6.94	48.84	—	—	11.9	83.5	«
илы	0.1	0.4	4.0	52.8	0.2	0.7	7.0	92.1	[Паламарчук, 1972]

Таблица 5. Окончание

Объект и материал	Мг-экв/100 г				% - экв				Источник данных
	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	
Каховское водохранилище, илы	0.3	0.6	4.0	38.4	0.7	1.4	9.2	88.7	то же
<i>Реки Центральной Азии</i>									
Атрек	1.24	1.30	4.06	4.56	11.1	11.6	36.4	40.9	[Кузнецов и др., 1987]
Сумбар	2.32	0.61	4.29	5.07	18.9	5.0	34.9	41.2	то же
Мургаб	2.43	0.31	1.56	1.46	42.2	5.4	27.1	25.3	«
Амударья (дельта)	0.23	0.13	1.94		9.9	5.5	84.6		[Клоканова, 1967]
Чу	0.44	0.31	4.13	7.35	3.6	2.5	33.8	60.1	[Кузнецов и др., 1987]
Тюп	0.39	0.24	7.45	7.13	2.5	1.6	49.0	46.9	то же
Джерталан	0.11	0.09	0.92	3.03	2.6	2.2	22.2	73.0	«
Или	0.10	0.14	1.65	3.35	1.9	2.7	31.5	63.9	«
Чарын	0.26	0.19	2.47	5.38	3.1	2.3	29.8	64.8	«
Чилик	0.15	0.22	10.45	5.83	0.9	1.3	62.8	35.0	«
<i>Средние значения</i>									
Водные объекты за исключением рек Центральной Азии:									
по составу в мг-экв/100 г	0.6	0.5	3.7	20.4	2.4	2.0	14.7	80.9	Данная работа
по составу в %-экв					4.0	2.5	18.1	75.4	то же
Реки Центральной Азии:									
по составу в мг-экв/100 г	0.8	0.4	4.1	4.8	7.9	4.0	40.6	47.5	«
по составу в %-экв					9.6	3.9	36.4	50.1	«

Таблица 6. Состав поглощенного комплекса поверхностных донных отложений океанов и морей

Объект и материал	Мг-экв/100 г				% - экв				Источник данных
	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	
<i>Океаны</i>									
Континентальный склон Южной Калифорнии	3.17	2.22	6.69	3.23	20.7	14.5	43.7	21.1	[Bischoff et al., 1975]
Тихий океан, северо-западная часть	7.92	2.77	5.75	3.66	39.4	13.8	28.6	18.2	[Зайцева, 1966]
то же, глинистые илы	17.43	4.18	5.36	2.44	59.3	14.2	18.2	8.3	[Зайцева, 1960]
то же, коричневые илы	18.48	7.51	12.92	8.55	39.0	15.8	27.2	18.0	[Зайцева, 1966]
Атлантический океан, гидрослюдистые илы	—	—	—	—	40.1	17.3	32.6	10.0	[Спиро, 1969]
Северный Ледовитый океан, гидрослюдистые илы	—	—	—	—	30.2	15.6	41.0	13.2	то же
то же, глинистые илы	8.70	2.44	2.51	1.36	57.9	16.3	16.7	9.1	[Татеева и др., 1961]
<i>Окраинные моря</i>									
Гренландское море, глинистые илы	4.47	2.99	4.15	38.5	25.8	35.7	[Татеева, Тихомирова, 1962]		
Карское море, глинистые илы	8.54	2.92	4.52	42.9	14.7	22.7	[Татеева и др., 1961]		
Море Лаптевых	6.57	3.18	5.76	35.9	17.4	15.2	[Лапина, Семенов, 1973]		
Восточно-Сибирское море	6.33	3.21	5.98	35.5	18.0	12.9	то же		
то же, гидрослюдистые илы	—	—	—	34.6	14.7	13.2	[Спиро, 1969]		
Чукотское море	8.20	2.40	2.28	1.80	55.8	16.4	15.5	[Лапина, Семенов, 1973]	
то же, гидрослюдистые илы	—	—	—	50.8	16.9	3.4	[Спиро, 1969]		
то же, глинистые илы	4.86	1.88	3.90	0.76	42.6	16.5	6.7	[Татеева и др., 1961]	
Охотское море, глинистые илы	14.14	2.00	4.65	3.80	57.5	8.1	18.9	15.5	[Зайцева, 1960]

Таблица 6. Окончание

Объект и материал	Мг-экв/100 г				% - экв				Источник данных	
	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>		
<i>Внутренние моря</i>										
Черное море	8.77	2.89	7.91	6.51	33.6	11.1	30.3	25.0	[Зайцева, 1962]	
то же, северо-западная часть	7.63	1.13	4.30	4.23	44.1	6.5	24.9	24.5	[Левшенко, 1980]	
то же, восточная и северо-восточная части	13.11	3.12	6.04	3.83	50.2	12.0	23.1	14.7	По данным [Витвицкая и др., 1977]	
Азовское море	—	—	—	—	45.7	27.1	12.1	15.1	[Гурский, 2007]	
<i>Моря-озера (Каспийское море)</i>										
Каспийское море	—	—	—	—	37.5	5.5	27.9	29.1	[Левшенко, 1980]	
Северный Каспий, авандельта Волги	0.77	—	2.06	8.58	6.8	—	18.0	75.2	[Татеева, Тихомирова, 1962]	
то же, открытое море	1.44	—	11.48	—	11.1	—	88.9	—	то же	
Южный Каспий	2.89	—	5.12	2.71	26.9	—	47.8	25.3	«	
Устьевое взморье р. Куры	6.41	1.60	9.33	5.50	28.1	7.0	40.8	24.1	[Нестерова, 1965]	
<i>Средние значения</i>										
Океаны и окраинные моря:										
по составу в мг-экв/100 г	9.5	3.2	5.2	3.3	44.8	15.1	24.5	15.6	Данная работа	
по составу в %-экв	—	—	—	—	42.8	15.4	28.5	13.3	то же	
Черное и Азовское моря:										
по составу в мг-экв/100 г	9.8	2.4	6.1	4.9	42.3	10.3	26.3	21.1	«	
по составу в %-экв	—	—	—	—	43.4	14.2	22.6	19.8	«	

**Таблица 7.** Сравнение состава поглощенного комплекса взвесей и донных отложений рек, водоемов суши, океанов и морей, %-экв\*

Материал	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
Речные взвеси**	4.0	5.8	18.8	71.4
Донные отложения рек и водоемов суши**	3.2	2.2	16.4	78.2
Материковый сток твердых веществ***	3.6	4.0	17.6	74.8
Донные отложения Мирового океана	43.8	15.2	26.5	14.5
Баланс ионов при взаимодействии терригенного материала с морской водой	-40.2	-11.2	-8.9	60.3

Примечание. \* Состав рассчитан как среднее для %-экв, вычисленных по абсолютному содержанию ионов в поглощенном комплексе (мг-экв/100 г) и полученных путем осреднения относительного содержания в %-экв. \*\* За исключением рек Центральной Азии. \*\*\* Среднее для речных взвесей и донных отложений рек и водоемов суши.

рокарбонатно-кальциевый тип вод большинства речных систем и материкового стока в целом определяет средний состав поглощенного комплекса терригенного материала, привносимого реками в океан. Однако не исключены ситуации, при которых речные воды относятся к иному гидрохимическому типу и формируют поглощенный комплекс другого состава с вытекающими отсюда последствиями. Возможно, именно специфический состав пресноводной составляющей явился причиной высокого содержания магния в поглощенном комплексе донных отложений двух прибрежных озер Луизианы, в которых происходит смешение вод нескольких небольших рек с водой Мексиканского залива [Ferrell, Brooks, 1971]. При солёности 0.5‰ содержание магния в поглощенном комплексе осадков составляет 65.4%, снижаясь до 44.7% при солёности 6.0‰. Содержание натрия и калия закономерно увеличивается соответственно от 13.6 и 5.0% при солёности 0.5‰ до 30.3 и 6.1% при солёности 6.0‰, приближаясь к значениям, характерным для донных отложений океанов и морей. Содержание кальция при этом остается на типичном для морских отложений уровне –  $17.5 \pm 1.5\%$ .

Во-вторых, диагенетические процессы, особенно интенсивно протекающие в донных отложениях на самых ранних стадиях, приводят к изменению состава поровых растворов, что неизбежно

должно отражаться на составе поглощенного комплекса донных отложений. В результате этого поглощенный комплекс осадков становится неравновесным с собственно речными, морскими или эстуарными водами, что вызывает нарушение связей между его составом и составом придонных вод. Можно ожидать, что особенно сильно диагенетические процессы будут влиять на содержание в поровых растворах кальция и отчасти магния, относящихся к компонентам карбонатной системы, поскольку деструкция органического вещества является основной “движущей силой” диагенеза, а продукты деструкции, в первую очередь CO<sub>2</sub>, определяют состояние карбонатной системы. Влияние диагенетических процессов на состав поглощенного комплекса донных отложений осуществляется повсеместно, но максимальное воздействие следует ожидать в районах с высокой биологической продуктивностью, где интенсивность диагенетических процессов особенно велика.

Таким образом, систематизация данных о составе поглощенного комплекса взвесей и осадков рек, водоемов суши, океанов и морей позволяет сделать вывод о существенном различии содержания основных поглощенных катионов в водных объектах суши и Мировом океане. В первом случае количественно преобладает кальций, во втором – натрий (табл. 7). При поступлении твердых веществ материкового стока в океаны и моря происходит трансформация состава поглощенного комплекса, наиболее характерной чертой которой является замещение ~80% обменного кальция на натрий, калий и магний, извлекаемые из морской воды. Данный вывод подтверждается независимыми результатами экспериментальных исследований.

#### ТРАНСФОРМАЦИЯ СОСТАВА ПОГЛОЩЕННОГО КОМПЛЕКСА ТЕРРИГЕННОГО МАТЕРИАЛА РЕЧНОГО СТОКА В МОРСКОЙ ВОДЕ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ

Одним из первых исследований, посвященных экспериментальному моделированию трансформации поглощенного комплекса терригенного материала материкового стока в морской среде, была работа А.Д. Архангельского и Э.С. Залманзон [1931]. Было показано, что при взаимодействии с водой Черного моря в результате ионного обмена аллювиальная глина р. Инзер (Урал) теряет 0.28% кальция и накапливает соответственно 0.31 и 0.04% натрия и калия при неизменном содержании магния. У.П. Келли и Г.Ф. Либих [Kelly, Liebig, 1934] также установили замещение натрия большей части кальция в поглощенном комплексе почвы и бентонитовой глины при взаимодействии с морской водой.

**Таблица 8.** Изменение состава морской воды при взаимодействии с элювиально-делювиальным суглинком\* [Бунеев, 1956]

Ион	Состав, %-экв			Изменение, % от исходного состава
	исходный	после взаимодействия	разность	
Na <sup>+</sup>	77.89	54.09	-23.80	-30.6
K <sup>+</sup>	1.91	0.62	-1.29	-67.5
Mg <sup>2+</sup>	17.13	18.87	1.74	10.2
Ca <sup>2+</sup>	3.07	26.42	23.35	760.6
Сумма	100.00	100.00	0.00	—

Примечание. \* Массовое отношение твердая фаза : раствор 2.4 : 1.

**Таблица 9.** Изменение состава морской воды (мг-экв/л) при стадийном взаимодействии с элювиально-делювиальным суглинком [Бунеев, 1956]

Ион	Количество осажденного суглинка в % к массе осадка и воды (номер пробы)				
	0 (I)	20.0 (II)	34.8 (III)	51.9 (IV)	38 мл раствора из пробы IV и 30 г глины
Na <sup>+</sup>	469.35	433.56	408.03	327.46	297.43
K <sup>+</sup>	11.46	7.86	3.87	0.0	0.0
Mg <sup>2+</sup>	103.18	110.65	102.21	111.37	107.78
Ca <sup>2+</sup>	18.66	48.50	86.02	155.56	183.02
Сумма катионов	602.65	600.57	600.13	594.39	588.23
Cl <sup>-</sup>	548.00	548.00	548.00	548.00	548.00
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	53.59	51.06	51.15	44.89	38.62
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.06	1.51	0.98	1.50	1.61
Сумма анионов	602.65	600.57	600.13	594.39	588.23

Позднее схожие результаты были получены А.Н. Бунеевым [1956], который изучал изменение состава морской воды при ее взаимодействии с элювиально-делювиальным суглинком. При массовом отношении твердой и жидкой фаз 2.4 : 1 содержание натрия и калия в морской воде снизилось на 126.5 и 7.5 мг-экв/л, а кальция и магния возросло на 148.8 и 16.4 мг-экв/л. Это соответствовало увеличению концентрации кальция на 760% и снижению содержания натрия и калия на 31 и 68% при небольшом (10%) увеличении концентрации магния (табл. 8). Еще отчетливее изменение состава морской воды проявилось в экспериментах по дробному добавлению твердой фазы к фиксированному объему морской воды: при взаимодействии примерно двукратного количества суглинка с морской водой наблюдалось 10-кратное увеличение концентрации кальция, снижение содержания натрия в 1.6 раза и полное удаление калия при практически неизменной концентрации магния (табл. 9).

Замещение кальция на натрий — основная закономерность трансформации поглощенного комплекса терригенного материала в морской среде, что нашло подтверждение в работах Г.Д. Шарма [Sharma, 1970] и Ф.Л. Сейлса и П.К. Мангельсдорфа [Sayles, Mangelsdorf, 1977, 1979]. Следует отметить, что, помимо опытов с глинистыми минералами в естественном состоянии, Ф.Л. Сейлс и П.К. Мангельсдорф проводили эксперименты с образцами, предварительно приведенными в равновесие с пресной водой, соответствующей среднему составу речного стока.

Результаты экспериментального моделирования трансформации поглощенного комплекса терригенного материала в морской воде, обобщенные в табл. 10 и 11, показывают те же закономерности, что и установленные по данным натуральных наблюдений (табл. 7): в среднем 70–75% кальция поглощенного комплекса замещаются натрием и в меньшей степени калием и магнием морской воды.

**Таблица 10.** Трансформация состава поглощенного комплекса терригенного материала в морской воде (состав: *a* – исходный, *б* – равновесный с морской водой, *в* – разность)

Материал	Состав	Мг-экв/100 г				% - экв				Источник данных
		Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	
Почва	<i>a</i>	1.22	1.36	6.00	21.7	4.0	4.5	19.8	71.7	[Kelly, Liebig, 1934]
	<i>б</i>	10.72	1.08	11.04	8.05	35.9	6.7	37.1	20.3	
	<i>в</i>	-9.50	0.28	-5.04	13.65	-31.9	-2.2	-17.3	51.4	
Бentonитовая глина	<i>a</i>	0	0	0	106.0	0	0	0	100.0	то же
	<i>б</i>	39.13	6.90	48.35	10.85	37.2	6.6	45.9	10.3	
	<i>в</i>	-39.13	-6.90	-48.35	95.15	-37.2	-6.6	-45.9	89.7	
Монтмориллонит, Вайоминг*	<i>a</i>	33.2	1.2	13.2	19.6	49.4	1.8	19.6	29.2	[Sayles, Mangelsdorf, 1977]
	<i>б</i>	39.2	2.7	28.2	1.0	55.1	3.8	39.7	1.4	
	<i>в</i>	-6.0	-1.5	-15.0	18.6	-5.7	-2.0	-20.1	27.8	
то же**	<i>a</i>	33.2	1.3	13.2	19.6	49.4	1.8	19.6	29.2	то же
	<i>б</i>	37.4	2.5	27.5	2.9	53.2	3.6	39.1	4.1	
	<i>в</i>	-4.2	-1.3	-14.3	16.7	-3.8	-1.8	-19.5	25.1	
Смектит**	<i>a</i>	0.22	2.9	9.0	15.1	0.8	10.6	33.1	55.5	«
	<i>б</i>	21.6	2.7	14.2	0.2	55.8	7.0	36.7	0.5	
	<i>в</i>	-21.4	0.2	-5.2	14.9	-55.0	3.6	-3.6	55.0	
Иллит**	<i>a</i>	0.1	2.5	0.2	12.5	0.7	16.3	1.4	81.6	«
	<i>б</i>	7.9	2.8	4.1	1.8	47.6	16.9	24.7	10.8	
	<i>в</i>	-7.8	-0.3	-3.9	10.7	-46.9	-0.6	-23.3	70.8	
Средние значения	<i>a</i>	11.3	1.5	6.9	32.4	17.4	5.8	15.6	61.2	Данная работа
	<i>б</i>	23.9	2.9	20.0	8.2	43.2	7.2	34.1	15.5	
	<i>в</i>	-12.6	-1.4	-13.1	24.2	-25.8	-1.4	-18.5	45.7	

Примечание. \* Экспозиция в морской воде в течение 12 суток; \*\* экспозиция в морской воде в течение 3 суток.

**Таблица 11.** Трансформация состава поглощенного комплекса терригенного материала, равновесного с речной водой, в морской воде (состав: *a* – равновесный с речной водой, *б* – равновесный с морской водой, *в* – разность)

Объект и материал	Состав	Мг-экв/100 г				% - экв				Источник данных
		Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	
Аллювиальная глина р. Инзер, Урал*	<i>a</i>	0.9	0.5	4.9	20.0	3.4	1.9	18.6	76.1	[Архангельский, Залманзон, 1931]
	<i>б</i>	14.3	1.5	4.9	6.0	53.6	5.6	18.3	22.5	
	<i>в</i>	-13.4	-1.0	0.0	14.0	-50.2	-3.7	0.3	53.6	
32 образца флювиальных отложений, Атлантическое побережье США	<i>a</i>	0.54	0.38	0.99	2.75	11.6	8.2	21.2	59.0	[Sayles, Mangelsdorf, 1977]
	<i>б</i>	2.14	1.06	2.22	1.18	32.4	16.1	33.6	17.9	
	<i>в</i>	-1.60	-0.68	-1.23	1.57	-20.8	-7.9	-12.4	41.1	
Взвесь р. Амазонки	<i>a</i>	0.1	0.3	4.3	19.8	0.4	1.2	17.6	80.8	[Sayles, Mangelsdorf, 1979]
	<i>б</i>	11.4	2.3	11.2	4.8	38.4	7.7	37.7	16.2	
	<i>в</i>	-11.3	-2.0	-6.9	15.0	-38.0	-6.5	-20.1	64.6	
Монтмориллонит, Аризона	<i>a</i>	1.6	1.0	26.8	48.8	2.0	1.3	34.3	62.4	[Sayles, Mangelsdorf, 1977]
	<i>б</i>	19.4	3.2	37.7	19.1	24.4	4.0	47.5	24.1	
	<i>в</i>	-17.8	-2.2	-10.9	29.7	-22.4	-2.7	-13.2	38.3	
то же, Дакога	<i>a</i>	1.9	0.1	15.2	35.8	3.6	0.2	28.7	67.5	то же
	<i>б</i>	27.1	1.0	12.2	14.1	49.8	1.9	22.4	25.9	
	<i>в</i>	-25.2	-0.9	3.0	21.7	-46.2	-1.7	6.3	41.6	
то же, Техас	<i>a</i>	2.3	0.6	18.4	57.6	2.9	0.8	23.3	73.0	«
	<i>б</i>	44.3	2.7	18.1	15.7	54.8	3.4	22.4	19.4	
	<i>в</i>	-42.0	-2.1	0.3	41.9	-51.9	-2.6	0.9	53.6	
Каолинит	<i>a</i>	0.35	0.05	1.0	2.7	8.5	1.2	24.4	65.9	«
	<i>б</i>	2.4	0.40	2.0	1.5	38.1	6.3	31.8	23.8	
	<i>в</i>	-2.05	-0.35	-1.0	1.2	-29.6	-5.1	-7.4	42.1	
Средние значения	<i>a</i>	1.1	0.4	10.2	26.8	4.6	2.1	24.0	69.3	Данная работа
	<i>б</i>	17.3	1.7	12.6	8.9	41.7	6.4	30.5	21.4	
	<i>в</i>	-16.2	-1.3	-2.4	17.9	-37.1	-4.3	-6.5	47.9	

Примечание. \* Взаимодействие с водой Черного моря.

**Таблица 12.** Баланс ионов поглощенного комплекса при взаимодействии терригенного материала с морской водой, %-экв

Материал	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
Глинистые минералы, равновесные с речной водой (по данным эксперимента)	-37.1	-4.3	-6.5	47.9
Терригенный материал речного стока (по данным натурных наблюдений)	-40.2	-11.2	-8.9	60.3
Среднее	-38.6	-7.8	-7.7	54.1

**Таблица 13.** Поступление растворенных катионов основного солевого состава с речным стоком в океан с учетом ионного обмена в поглощенном комплексе твердых веществ

Ион	Поступление в океан, млн т/год			Вклад ионного обмена в поступление в океан (% от поступления с речным стоком)
	речной сток, [Савенко, 2001]	ионный обмен в поглощенном комплексе твердых веществ речного стока	поступление с поправкой на ионный обмен	
Na <sup>+</sup>	300	-37	263	-12.3
K <sup>+</sup>	58	-13	45	-22.4
Mg <sup>2+</sup>	152	-4	148	-2.6
Ca <sup>2+</sup>	613	46	567	7.5

### РОЛЬ ТРАНСФОРМАЦИИ ПОГЛОЩЕННОГО КОМПЛЕКСА ТЕРРИГЕННОГО МАТЕРИАЛА РЕЧНОГО СТОКА В ГЕОХИМИЧЕСКОМ БАЛАНСЕ ОКЕАНА

Полученные в настоящей работе усредненные данные о величине общей обменной емкости и составе поглощенного комплекса терригенного материала речного стока, а также его трансформации в морской среде позволяют оценить роль ионного обмена в геохимическом балансе океана.

Для количественной характеристики изменения состава поглощенного комплекса терригенного материала примем среднее значение из двух оценок: полученных по данным натурных наблюдений и экспериментов, в которых использовались глинистые минералы, предварительно приведенные в равновесие с речной водой (табл. 12). Согласно этим данным, при поступлении в океан поглощенный комплекс терригенного материала теряет 54.1%-экв кальция и получает из морской воды соответственно 38.6, 7.8 и 7.7%-экв натрия, калия и магния. Примем величину общей обменной емкости терригенного материала речного стока равной 28 мг-экв/100 г, или 280 г-экв/т, (табл. 2) и массу речного стока твердых веществ – 15 млрд т/год [Дедков и др., 2000]. Отсюда следует, что за счет трансформации состава поглощен-

ного комплекса привносимого с суши терригенного материала в океан ежегодно поступает 45.5 млн т растворенного кальция и удаляется соответственно 37.3, 12.8 и 3.9 млн т натрия, калия и магния. В относительных величинах это составляет +7.5, -12.3, -22.4 и -2.6% поступления кальция, натрия, калия и магния в океан с речным стоком (табл. 13).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные в настоящей работе результаты обобщения данных натурных наблюдений и экспериментальных исследований по изучению состава поглощенного комплекса твердых веществ речного стока и его трансформации в морской среде позволяют сделать несколько выводов, касающихся количественной оценки роли поглощенных катионов в гипергенной миграции вещества и геохимическом балансе океана.

1. Удельная поверхность речных взвесей находится в диапазоне 6–52 м<sup>2</sup>/г, составляя в среднем ~20 м<sup>2</sup>/г, что близко соответствует среднему значению для слаболитифицированных осадочных пород. Между величинами удельной поверхности, с одной стороны, и общей обменной емкости различных минералов и почвенного гумуса, с дру-

гой, имеется положительная корреляционная связь.

2. Общая обменная емкость взвешенных веществ и донных отложений рек и водоемов суши изменяется в широком диапазоне значений: от 1–2 до 60–70 мг-экв/100 г. Наблюдается отчетливо выраженная положительная корреляция между общей обменной емкостью и степенью дисперсности материала. Наиболее тонкие взвеси (фракция <1 мкм) имеют максимальную обменную емкость – около 50 мг-экв/100 г. Общая обменная емкость взвесей и донных отложений рек, относимых к пескам, алевролитам и глинам, составляет в среднем соответственно 5, 15 и 36 мг-экв/100 г. Средняя величина общей обменной емкости твердых веществ материкового стока равна ~28 мг-экв/100 г, или 280 г-экв/т транспортируемого терригенного материала.

3. В речном стоке доля поглощенных катионов в составе их подвижных форм (сумма растворенных и адсорбированных компонентов) зависит от концентрации взвешенных частиц и равна 4% при содержании последних 500 мг/л, увеличиваясь соответственно до 6,5, 11 и 22% при концентрации взвесей 1000, 2000 и 5000 мг/л.

4. Состав поглощенного комплекса речных взвесей, а также донных отложений рек и водоемов суши принципиально отличается от состава поглощенного комплекса донных отложений океанов и морей: в первом случае количественно преобладает кальций, во втором – натрий. При поступлении терригенного материала речного стока в океаны и моря происходит ионообменная трансформация состава поглощенного комплекса, выражающаяся в замещении ~80% обменного кальция в основном на натрий, а также калий и магний морской воды.

5. За счет ионообменной трансформации состава поглощенного комплекса привносимого с суши терригенного материала в океан ежегодно поступает 45,5 млн т растворенного кальция и удаляется соответственно 37,3, 12,8 и 3,9 млн т натрия, калия и магния. В относительных величинах это составляет +7,5, –12,3, –22,4 и –2,6% поступления кальция, натрия, калия и магния в океан с речным стоком.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 14-05-00624).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Архангельский А.Д., Залманзон Э.С. Сравнительное литологическое исследование по вопросу о происхождении подземных вод Грозненских нефтяных месторождений // Бюлл. МОИП. Отд. геол. 1931. Т. 9. С. 282–301.

Белицина Г.Д., Васильевская В.Д., Гришина Л.А. и др. Почвоведение. Ч. 1. М.: Высшая школа, 1988. 400 с.

Бунеев А.Н. Основы гидрогеохимии минеральных вод осадочных отложений. М.: Медгиз, 1956. 228 с.

Витвицкая И.В., Гурский Ю.Н., Левшенко Т.В. Катионный обмен в системе осадок–иловая вода при диагенезе донных отложений северо-восточной части Черного моря // Литология и полез. ископаемые. 1977. № 3. С. 29–37.

Горбунов Н.И. Минералогический состав и свойства взвесей рек Аму-Дарьи и Куры // Тр. Почвенного ин-та. 1958. Т. 53. С. 51–63.

Гордеев В.В. Геохимия системы река–море. М.: ИП Матушкина И.И., 2012. 452 с.

Грим Р.Е. Минералогия глин. М.: ИЛ, 1959. 452 с.

Гурский Ю.Н. Геохимия литогидросферы внутренних морей. Т. 2. М.: ГЕОС, 2007. 450 с.

Дедков А.П., Мозжерин В.И., Сафина Г.Р., Гусаров А.В. Глобальный сток наносов и его изменчивость. Университеты России – фундаментальные исследования. География // Матер. Всерос. науч. конф., Новороссийск, 19–21 сентября 2000 г. М.: Изд-во МГУ, 2000. С. 70.

Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, 1984. 269 с.

Дривер Дж. Геохимия природных вод. М.: Мир, 1985. 440 с.

Зайцева Е.Д. Емкость обмена катионов осадков дальневосточных морей и северо-западной части Тихого океана // Тр. Ин-та океанологии АН СССР. 1959. Т. 33. С. 126–144.

Зайцева Е.Д. К вопросу о емкости обмена и составе обменных катионов северо-западной части Тихого океана и дальневосточных морей // Тр. Океанографической комиссии АН СССР. 1960. Т. 10. Вып. 2. С. 48–55.

Зайцева Е.Д. Обменные катионы осадков Черного моря // Тр. Ин-та океанологии АН СССР. 1962. Т. 54. С. 58–82.

Зайцева Е.Д. Состав обменных катионов осадков Тихого океана // Тихий океан. Химия Тихого океана. М.: Наука, 1966. С. 283–288.

Карнаухова Г.А. Геохимический состав донных отложений Братского водохранилища // Фундаментальные проблемы воды и водных ресурсов на рубеже третьего тысячелетия. Томск: Изд-во НТЛ, 2000. С. 119–122.

Клюканова И.А. Состав и свойства новейших аллювиальных отложений в дельте р. Аму-Дарьи // Почвоведение. 1967. № 3. С. 116–120.

Клюканова И.А. Внутригодовая динамика механического и химического состава взвешенных наносов в дельте Амударьи // Проблема Аральского моря. М.: Наука, 1969. С. 124–145.

Ковда В.А. Основы учения о почвах. Ч. 1. М.: Наука, 1973. 448 с.

Ковда В.А., Захарьина Г.В., Шелякина О.А. Значение ирригационных наносов р. Аму-Дарьи в плодородии орошаемых почв // Почвоведение. 1959. № 4. С. 25–35.

Красильникова И.Г., Борисова С.И. Удельная поверхность фосфатов кальция фосфоритов различного типа // Исследования фосфатов кальция физическими методами. Новосибирск: Наука, 1979. С. 67–71.

- Кузнецов Н.Т., Клюканова И.А., Санин С.А.* Физико-географические основы формирования состава взвешенных наносов рек и ирригационных систем (на примере Средней Азии). М.: Наука, 1987. 151 с.
- Кузнецов Н.Т., Шелякина О.А.* Физико-химические свойства взвешенных наносов некоторых рек Куньлуня // Куньлунь и Тарим. М.: Изд-во АН СССР, 1961. С. 203–211.
- Кузнецов Н.Т., Шелякина О.А.* Химико-физические свойства взвешенных наносов рек Южного Хангая // Почвоведение. 1963. № 7. С. 94–98.
- Кузнецов Ю.В., Щebetковский В.Н.* К изучению распределения радиоактивных изотопов между морскими водами и осадками // Геохимия. 1971. № 12. С. 1466–1472.
- Лапина Н.Н., Семенов Ю.П.* Состав поровых растворов и обменных оснований как показатель геохимической обстановки осадконакопления в Северном Ледовитом океане // Геология моря. Вып. 2. Л., 1973. С. 45–51.
- Лебедев В.И.* К теории минерализации глубинных хлоркальциевых вод // Химия в естественных науках. Л.: Изд-во Ленинград. ун-та, 1965. С. 207–215.
- Левшенко Т.В.* Изучение поведения обменного комплекса осадка в процессе метаморфизации иловых вод Черного моря // Геохимия. 1980. № 8. С. 1256–1262.
- Молодцов В.А.* Ирригационные наносы оазисов долины р. Зеравшан и дельты р. Мургаб // Влияние орошения на почвы оазисов Средней Азии. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 44–111.
- Молодцов В.А.* Состав и агрохимические свойства наносов Нила // Почвоведение. 1964. № 12. С. 54–61.
- Нестерова И.Л.* Поглощенные основания глинистых пород и их изменения по разрезу // Тр. ГИН АН СССР. 1965. Вып. 115. С. 204–213.
- Никольский Б.П., Смирнова Н.А., Панов М.Ю. и др.* Физическая химия. Л.: Химия, 1987. 880 с.
- Новиков Б.И.* Донные отложения днепровских водохранилищ. Киев: Наукова думка, 1985. 172 с.
- Паламарчук И.К.* О составе обменных катионов в грунтах дна днепровских водохранилищ // Гидробиол. журнал. 1972. Т. 8. № 5. С. 75–79.
- Савенко А.В.* Геохимия стронция, фтора и бора в зоне смешения речных и морских вод. М.: ГЕОС, 2003. 170 с.
- Савенко В.С.* Геохимические проблемы глобального гидрологического цикла // Проблемы гидрологии и гидроэкологии. Вып. 1. М.: Геогр. ф-т МГУ, 1999. С. 48–72.
- Савенко В.С.* Геохимия континентального звена глобального гидрологического цикла // Глобальные изменения природной среды–2001. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. С. 274–287.
- Савенко В.С.* Химический состав взвешенных наносов рек мира. М.: ГЕОС, 2006. 175 с.
- Семенович Н.И.* Донные отложения Ладожского озера. М., Л.: Наука, 1966. 124 с.
- Скворцов А.Ф.* О составе речных наносов // Сообщения АН ГрузССР. 1950. Т. 11. № 9. С. 555–560.
- Спиро Н.С.* Поглощенный комплекс морских отложений // Сб. статей по геохимии осадочных пород. Вып. 4. Л.: Недра, 1969. (Тр. НИИ геологии Арктики. Т. 161.) С. 21–67.
- Страхов Н.М.* Основы теории литогенеза. Т. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 212 с.
- Тагеева Н.В., Тихомирова М.М.* Геохимия поровых вод при диагенезе морских осадков. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 246 с.
- Тагеева Н.В., Тихомирова М.М., Корунова В.В.* Вода при диагенезе морских осадков (на примере северных морей) // Современные осадки морей и океанов. М.: Изд-во АН СССР, 1961. С. 560–576.
- Холодов В.Н.* Основы геохимии осадочного процесса. Сообщение I. Фазовые превращения как главный фактор дифференциации вещества // Литология и полез. ископаемые. 1993. № 2. С. 3–23.
- Холодов В.Н.* Геохимия осадочного процесса. М.: ГЕОС, 2006. 608 с.
- Beelen P., Keulen F.* The kinetics of the degradation of chloroform and benzene in anaerobic sediment from the river Rhine // Hydrobiol. Bull. 1990. V. 24. № 1. P. 13–21.
- Bischoff J.L., Clancy J.J., Booth J.S.* Magnesium removal in reducing marine sediments by cation exchange // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1975. V. 39. № 5. P. 559–568.
- Ferrell R.E., Brooks R.A.* The selective adsorption of sodium by clay minerals in lakes Pontchartrain and Maurepas, Louisiana // Clays and Clay Miner. 1971. V. 19. № 2. P. 75–81.
- Forstner U., Wittmann G.T.W.* Metal pollution in the aquatic environment. Heidelberg: Springer-Verlag, 1979. 486 p.
- Gaillardet J., Viers J., Dupre B.* Trace elements in river waters // Treatise on Geochemistry. V. 5. Oxford: Elsevier-Pergamon, 2003. P. 225–272.
- Garnier J.-M., Martin J.-M., Mouchel J.-M., Sioud K.* Partitioning of trace metals between the dissolved and particulate phases and particulate surface reactivity in Lena River estuary and the Laptev Sea (Russia) // Marine Chem. 1996. V. 53. № 3–4. P. 269–283.
- Garnier J.-M., Martin J.-M., Mouchel J.-M., Thomas A.J.* Surface reactivity of the Rhone suspended matter and relation with trace element sorption // Marine Chem. 1991. V. 36. № 1–4. P. 267–289.
- Gorham E.* Factors influencing supply of major ions to inland waters, with special reference to the atmosphere // Geol. Soc. Amer. Bull. 1961. V. 72. № 6. P. 795–840.
- Kelly W.P., Liebig G.F.* Base exchange in relation to composition of clay with special reference to effect of sea water // Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol. 1934. V. 18. P. 358–367.
- Kennedy V.C.* Mineralogy and cation-exchange capacity of sediments from selected streams // U.S. Geol. Surv. Prof. Pap. 1965. № 433-D. P. D1–D28.
- Magruga M.J., Carreiro M.C.V., Bettencourt A.D.* Experimental study of <sup>134</sup>Cs behaviour in freshwater sediments // Proc. IV Int. Symp. Radioecol. "Impact Accidents Orig. Nucl. Environ." V. 1. Cadarache, France, 1988. P. C51–C59.
- Martin J.M., Meybeck M.* Chemical composition of riverborne particulates // Marine Chem. 1979. V. 7. № 2. P. 193–206.

- McCrone A.W., Koch R.C.* Natural and experimental sodium uptake in Hudson River sediments, Kingston to Manhattan, New York // *J. Sediment. Petrol.* 1968. V. 38. № 2. P. 655–660.
- Nyffeler U.P., Li Y.-H., Santschi P.H.* A kinetic approach to describe trace-element distribution between particles and solution in natural aquatic systems // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1984. V. 48. № 7. P. 1513–1522.
- Poulton S.W.* Surface area, iron oxide and organic carbon relationships in sediments // *Geochemistry of the Earth Surface.* Rotterdam: Balkema, 1999. P. 279–282.
- Russell K.L.* Geochemistry and halmyrolysis of clay minerals, Rio Ameca, Mexico // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1970. V. 34. № 8. P. 893–907.
- Salomons W., Eagle A.M.* Hydrology, sedimentology and the fate and distribution of copper in mine-related discharges in the Fly River system, Papua New Guinea // *Sci. Total Environ.* 1990. V. 97/98. P. 315–334.
- Sayles F.L., Mangelsdorf P.C.* The equilibration of clay minerals with seawater: Exchange reactions // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1977. V. 41. № 7. P. 951–960.
- Sayles F.L., Mangelsdorf P.C.* Cation-exchange characteristics of Amazon River suspended sediment and its reaction with seawater // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1979. V. 43. № 5. P. 767–779.
- Sharma G.D.* Evolution of interstitial waters in recent Alaskan marine sediments // *J. Sediment. Petrol.* 1970. V. 40. № 2. P. 722–733.
- Tada F., Suzuki S.* Adsorption and desorption of heavy metals in bottom mud of urban rivers // *Water Res.* 1982. V. 16. № 10. P. 1489–1494.
- Van Cappellen P., Dixit S.* Kinetic and thermodynamic properties of the biogenic silica – sea water system: From laboratory-based experiments to the oceanic silica cycle // Abstracts of the Eighth Annual V.M. Goldschmidt Conf. September, 1998. Toulouse, France. *Mineral. Mag.* V. 62A. P. 1569–1570.
- Viers J., Dupre B., Gaillardet J.* Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: New insights from a new database // *Sci. Total Environ.* 2009. V. 407. № 2. P. 853–868.
- Xiolan Y., Yian L.* The surface properties of suspended particulates and bonding role of its major adsorption-active phases to heavy metals in the Changjiang estuary // *Bio-geochemical study of the Changjiang estuary.* China Ocean Press, 1990. P. 335–346.