Министерство науки и высшего образования РФ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Геологический институт СО РАН Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Бурятский государственный университет»

# ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Материалы четвертой Всероссийской научной конференции с международным участием (17–20 августа 2020 г, г. Улан-Удэ)

Ответственный редактор д. г.-м. н. *А. М. Плюснин* 

#### Редакционная коллегия:

Члены редколлегии: д.г.-м.н. С.В. Алексеев, д.г.-м.н. С.В. Борзенко, д.г.-м.н. С.Б. Бортникова, д.г.-м.н. Н.В. Гусева, к.г.-м.н. Е.В. Кислов, д.г.-м.н. В.В. Кулаков, д.г.-м.н. В.Ю. Лаврушин, д.г.-м.н. О.Е. Лепокурова, к.г.-м.н. Д.А. Новиков, к.г.н. Е.Г. Перязева, к.г.-м.н. Н.С. Трифонов, к.г.-м.н. А.В. Украинцев, д.г.-м.н. Н.А. Харитонова, д.г.-м.н. А.А. Цыганков, к.г.-м.н. Г.А. Челноков, к.г.н. М.К. Чернявский

Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: мат-лы четвертой Всерос. конф. с международ. участием (17–20 августа 2020 г., г. Улан-Удэ) / Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Геологический институт СО РАН, Томский филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Бурятский государственный университет; [отв. ред.: д.г.-м.н. А.М. Плюснин]. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН. – 390 с.

#### ISBN 978-5-7925-0584-1

В сборнике представлены доклады участников конференции, в которых отражены результаты исследования по широкому спектру фундаментальных и прикладных проблем эволюции систем «вода – порода – газ – живое вещество» в природных и техногенных обстановках. Значительное количество работ посвящено изотопным исследованиям. Существенное внимание уделено экспериментальному и численному моделированию процессов, протекающих в рассматриваемых системах, термодинамике этих процессов. В работе конференции приняли участие ведущие российские исследователи, что представляют интерес для широкого круга специалистов в области геологии, гидрогеологии, гидрогохимии, а также преподавателей и студентов.

УДК 55 ББК 26

- © Министерство науки и высшего образования РФ, 2020
- © Геологический институт СО РАН, 2020
- © Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. A.A. Трофимука СО РАН, 2020
- © Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, 2020
- © Бурятский государственный университет, 2020
- © Кол. авторов, 2020
- © Изд-во БНЦ СО РАН, 2020

## Экспериментальное изучение распределения фтора между морской водой и донными отложениями океана

#### Савенко А.В., Савенко В.С.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия, E-mail: Alla\_Savenko@rambler.ru

АННОТАЦИЯ: Экспериментально изучено поведение фтора при взаимодействии нормальной морской воды с основными типами донных отложений океана: вулканическим тефрогенным илом, известковым илом, красной глубоководной глиной, кремнистым илом и терригенной глиной. Показано, что для всех образцов наблюдается поглощение растворенного фтора, возрастающее по мере увеличения содержания твердой фазы. Получена изотерма сорбции фтора на красной глубоководной глине, из анализа которой следует, что при массовом отношении твердая фаза: морская вода 1:20 «равновесная» концентрация фтора меньше природной (1.3 мг/л) и составляет ~1.0 мг/л. Результаты экспериментов свидетельствуют о неравновесном состоянии системы «морская вода – донные отложения» в отношении фтора.

### Experimental study of fluorine distribution between seawater and ocean bottom sediments

#### Savenko A.V., Savenko V.S.

M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, E-mail: Alla\_Savenko@rambler.ru

ABSTRACT: Behavior of fluorine during the interaction of standard seawater with the main types of ocean bottom sediments (volcanic tephrogenic silt, calcareous silt, red deep-sea clay, siliceous silt, and terrigenous clay) was experimentally studied. It was shown that for all samples the uptake of dissolved fluorine is observed, which increases with increase in content of solid phase. The isotherm of fluorine sorption on red deep-sea clay was obtained, from analysis of which it follows that at the mass ratio solid phase: seawater 1:20 "equilibrium" fluorine concentration is less than natural (1.3 mg/l) and amounts to  $\sim$ 1.0 mg/l. The experimental results indicate a nonequilibrium state of the system "seawater – bottom sediments" in relation to fluorine.

#### ВВЕДЕНИЕ

Мировой океан представляет собой сложную, разделенную на многие составные части (подсистемы) систему, в которой одновременно, но в зависимости от мест локализации по-разному реализуются как равновесные, так и неравновесные состояния. Обобщенной физико-химической модели Мирового океана до сих пор не существует, что во многом обусловлено недостаточностью информации, описывающей равновесно-неравновесные состояния различных компонентов в его подсистемах. Целью настоящей работы являлась количественная характеристика распределения фтора между морской водой и основными типами донных отложений океана.

#### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В экспериментах использовали 5 стандартных образцов донных отложений океана [1]: вулканический тефрогенный ил (СДО-2), известковый ил (СДО-3), красную глубоководную глину (СДО-9), кремнистый ил (СДО-8) и терригенную глину (СДО-1), а также искусственную морскую воду с соленостью 35‰ и концентрацией фтора 1.36 мг/л, приготовленную согласно [2]. Для каждого образца было проведено по 3 опыта с содержанием твердой фазы 10, 20 и 50 г/л. Навески образцов (0.5, 1.0 или 2.5 г) заливали 50 мл морской воды и помещали в

полипропиленовые пробирки, которые в течение 3 мес. перемешивали на шейкере по 6–8 ч. в сутки. Достижение равновесия фиксировали по прекращению изменения величины pH, наступившему примерно через неделю.

Для определения параметров изотермы сорбции фтора был использован образец красной глубоководной глины из Тихого океана, любезно предоставленный Г.Н. Батуриным. Концентрация фтора в морской воде, приготовленной по рецепту [2], изменялась от 0.41 до 7.62 мг/л, что исключало возможность образования флюорита  $CaF_2$  [3]. Содержание твердой фазы было равным 20 г/л. Продолжительность экспериментов составила 2 недели при ежедневном перемешивании на шейкере по 6–8 ч., при этом постоянные значения рН установились в течение нескольких суток.

В конце экспериментов суспензии несколько дней выдерживали без перемешивания, после чего растворы отфильтровывали через мембранный фильтр 0.22 мкм. В фильтрате определяли величину рН и концентрацию фтора методом прямой ионометрии с фторидным ионоселективным электродом.

# РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментов, представленные в табл. 1, показывают, что все типы океанских

донных отложений при взаимодействии с морской водой поглощают растворенный фтор, причем эффективность поглощения возрастает с увеличением соотношения масс осадка и морской воды (m). Как видно на рис. 1, наименьшей способностью к поглощению фтора обладает вулканический тефрогенный ил, для которого уже при m=20~г/л достигается постоянная концентрация фторидов, неизменная при дальнейшем увеличении содержания твердой фазы. Несколько больше поглощают фтор известковый, кремнистый илы и красная глу-

боководная глина, различия между которыми проявляются только при выполаживании зависимости концентрации фтора в морской воде от величины m, когда последняя превышает 20 г/л. Максимальная иммобилизация фтора и наименее выраженная нелинейность зависимости его равновесной концентрации от соотношения масс осадка и морской воды характерны для терригенной глины: при m=50 г/л снижение концентрации растворенного фтора составило примерно одну треть от его исходного содержания.

Таблица 1. Изменение концентрации фтора в морской воде при взаимодействии с основными типами донных отложений океана

типами донных отло	эжспии оксапа								
Солорующие трер	Равновесный рН	Концентрация ф	Удельное поглощение						
Содержание твер- дой фазы $m$ , г/л		равновесная	WOLLDWAY AFEL	фтора, мг/г					
дои фазы т, 17л		[F]	изменение $\Delta[F]$						
Исходная морская вода									
0	0 7.99 1.36 -		_	_					
Вулканический тефрогенный ил									
10	7.72	1.34 -0.02		0.0020					
20	7.62	1.33	-0.03	0.0015					
50	50 7.44 1.33 -0.03		-0.03	0.0006					
Известковый ил									
10	7.75	1.26	-0.10	0.0100					
20	7.72	1.21	-0.15	0.0075					
50	7.71	1.14	-0.22	0.0044					
Красная глубоководная глина									
10	7.85	1.26	-0.10	0.0100					
20	7.74	1.20	-0.16	0.0080					
50	7.55	1.06	-0.30	0.0060					
Кремнистый ил									
10	7.76	1.27	-0.09	0.0090					
20	7.66	1.19	-0.17	-0.17 0.0085					
50	7.54	1.02	-0.34	0.0068					
Терригенная глина									
10	7.80	1.24	-0.12	0.0120					
20	7.69	1.12	-0.24	0.0120					
50	7.43	0.87	-0.49	0.0098					

Для всех образцов зависимость изменения концентрации фтора ( $\Delta$ [F], мг/л) от соотношения масс осадка и морской воды (m, г/л) соответствует гиперболической функции:

$$-\Delta[F] = \frac{Am}{1 + Bm}, (1)$$

где A и B — постоянные коэффициенты. Если привести уравнение (1) к линейному виду y = a + bx, (2)

где  $y = 1/-\Delta[F]$ , x = 1/m, a = B/A, b = 1/A, получим численные значения параметров a и b, а затем A и B (табл. 2).

Для подтверждения факта снижения концентрации фтора в морской воде при ее взаимодействии с основными типами океанских донных отложений была получена изотерма сорбции фтора на красной глубоководной глине из Тихого океана. Согласно эксперимен-

тальным данным (табл. 3), равновесие между красной глиной и морской водой устанавливается при содержании фтора в последней около 1 мг/л (рис. 2). При более высоких концентрациях наблюдается удаление фтора из морской воды; при более низких концентрациях красная глина, наоборот, выделяет фтор, и его содержание в морской воде увеличивается.

Таким образом, проведенные эксперименты дают основание утверждать, что в отношении фтора система «морская вода — донные отложения» находится в неравновесном состоянии, хотя по абсолютной величине отклонения от равновесия невелики.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты настоящей работы позволяют сделать следующие выводы.

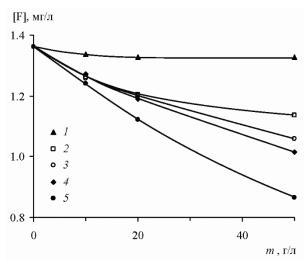


Рис. 1. Изменение равновесной концентрации фтора в морской воде при взаимодействии с океанскими донными отложениями в зависимости от их содержания: 1 — вулканический тефрогенный ил, 2 — известковый ил, 3 — красная глубоководная глина, 4 — кремнистый ил, 5 — терригенная глина

Взаимодействие нормальной морской воды, содержащей 1.3 мг F/л, с основными типами донных отложений океана (вулканический тефрогенный ил, известковый ил, красная глубоководная глина, кремнистый ил, терригенная глина) приводит к удалению растворенного фтора, интенсивность которого воз-

растает при увеличении соотношения масс осадка и морской воды.

Для красной глубоководной глины и, вероятно, других типов океанских донных отложений существует некая «равновесная» концентрация фтора, не совпадающая со средней концентрацией в водах океанов, выше которой происходит удаление фтора из морской воды, а ниже, наоборот, поступление фтора из донных отложений в морскую воду.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 18-05-01133).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Арнаутов Н.В. Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ. Новосибирск, 1990. 220 с.
- 2. Попов Н.И., Федоров К.Н., Орлов В.М. Морская вода. Справочное руководство. М.: Наука, 1979. 327 с.
- 3. Савенко В.С. Об особенностях геохимии фтора в иловых водах осадков высокопродуктивных районов океана // Геохимия. -1983. -№ 12. C. 1791–1795.

Таблица 2. Параметры уравнений (1) и (2) для разных типов донных отложений океана

Тип донных отложений	Уравнение (2)			Уравнение (1)	
тип донных отложении	a = B/A	b = 1/A	коэф. корр. <i>r</i>	A	В
Вулканический тефрогенный ил	23.6	195	0.929	0.0051	0.120
Известковый ил	2.98	71.3	0.999	0.0140	0.042
Красная глубоководная глина	1.99	77.9	0.995	0.0128	0.025
Кремнистый ил	0.69	106	0.999	0.0094	0.0065
Терригенная глина	0.35	79.8	0.999	0.0125	0.0044

Таблица 3. Сорбция фтора на красной глубоководной глине из морской воды (m = 20 г/л)

тиолици э. сородим фтори на крисной тлусоководной тлине из морекой воды (т 20 17л)								
	Равновесный рН	Концентра	Удельная сорбция					
		исходная [F] <sub>0</sub>	равновесная [F]	изменение Δ[F]	фтора $\Gamma_{\rm F}$ , мг/г			
	7.62	0.41	0.62	0.21	-0.010			
	7.66	1.91	1.68	-0.23	0.012			
	7.64	3.74	3.15	-0.59	0.030			
	7.65	5.74	4.81	-0.93	0.046			
	7.62	7.62	6.39	-1.23	0.062			

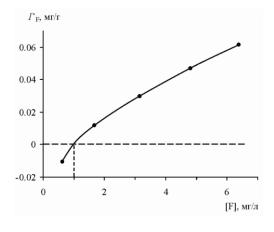


Рис. 2. Изотерма сорбции фтора на красной глубоководной глине

# ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Материалы четвертой Всероссийской научной конференции с международным участием (17–20 августа 2020 г, г. Улан-Удэ)

## Научное издание

Печатается по решению ученого совета Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Геологический институт СО РАН»

Статьи печатается в авторской редакции

Компьютерная верстка и макет –  $\Gamma$ . В. Кашина

Подписано в печать 23.07.2020. Формат 60х84 1/8. Гарнитура Таймс. Усл. печ. л. 45,5. Уч.-изд. л. 43,0. Тираж 100. Заказ № 4.

Отпечатано в типографии Изд-ва БНЦ СО РАН 670047 г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6.