

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ГОРНЫХ ПОРОД БАЙКАЛЬСКОЙ ВОДОЙ И ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

© 2013 г. А. Н. Сутурин, Н. Н. Куликова, С. М. Бойко, Е. В. Сайбаталова

Лимнологический институт СО РАН
664033 Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3
e-mail: san@lin.irk.ru

Поступила в редакцию 29.03.2011 г.
Принята к печати 06.12.2011 г.

Ключевые слова: экстракция, байкальская вода, кислород, диоксид углерода, лимонная кислота, ацетат аммония, гранито-гнейс, амфиболит, мрамор, макро-, микроэлементы.

DOI: 10.7868/S0016752513050087

ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальные работы по выветриванию горных пород ведутся в мире в течение длительного времени. Значительное количество экспериментов было посвящено моделированию образования бокситовых кор выветривания [1]. К. Оллиер [2], рассматривая преимущественно процессы поверхностного выветривания, выделяет основные типы химических реакций, проходящих между атмосферными осадками и минералами горных пород. Это растворение, окисление, карбонатизация, гидратация, гидролиз, хелатизация. Растворение минералов рассматривается П. Хендерсоном [3] как конгруэнтное и инконгруэнтное. Он указывает на роль растворенного в воде CO_2 при разложении карбонатных пород. И.И. Гинзбург с соавторами [4] было предпринято исследование влияния растворов различных органических кислот на разложение минералов: нефелина, пеннина и каолина. В качестве экстрагентов ими были выбраны лимонная, винная, яблочная, янтарная, масляная оксикислоты и первичный амид двухосновной аминокислоты — аспарагиновая. Представляло интерес исследовать процессы аквального гипергенеза пород в условиях нормальных температур под воздействием байкальской воды с высоким содержанием (свыше 9 мг/л) кислорода, а также байкальской воды с добавлением CO_2 . Воздействие байкальской воды с растворенным в ней ацетатом аммония моделирует процесс влияния на горные породы растворов органических соединений, образующихся при метаболизме гидробионтов и разложении органических остатков. Для моделирования конгруэнтного и инконгруэнтного растворения и хелатирования минералов была выбрана широко распространенная в природных экосистемах лимонная кислота.

Каждый из использованных в эксперименте агентов для разложения пород являются производными жизнедеятельности гидробионтов [5, 6]. Показатели pH в эксперименте колебались от сильно-кислого до слабощелочного, что характерно и для природных условий. Нижние величины pH воды в экспериментах Н.В. Тимофеева-Ресовского с лишайниками составляли 2.5, увеличиваясь к концу опыта до 8.5 [7].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В качестве объектов аквальной деструкции были выбраны не отдельные минералы, а типоморфные для побережья Байкала горные породы: гранито-гнейс, амфиболит, мрамор.

Образцы горных пород весом 200–300 г, отобранные по трансектам экспериментальных байкальских полигонов: м. Березовый, Б. Ушканий о-в, очищали от выветрелой поверхности и в полевых условиях проводили их морфологическое и петрографическое описание. После изучения шлифов под микроскопом близкие по составу горные породы были объединены в группы: гранитного состава (12 проб), амфиболитов (3 пробы) и мраморов (4 пробы). Усредненные образцы дробили на щековой дробилке, и отбирали методом квартования пробы по 5 граммов для определения химического элементного состава. После истирания в агатовой ступке пробы готовили для анализа. Подготовку проб к анализу проводили методом щелочного сплавления горных пород с Li_2BO_3 и выщелачивания 5% HNO_3 . Остатки измельченных образцов гранито-гнейса, амфиболита и мрамора просеивали последовательно через сита 2–1, 1–0.5, 0.5–0.25 и <0.25 мм.

Из фракции <0.25 мм отбирали навески исследуемых горных пород для экстракции.

Растворы для экспериментов готовили не в дистиллированной воде, как это характерно для подавляющего числа ранее проведенных исследований, а в профильтрованной через мембранные фильтры с диаметром пор 0.4 мкм байкальской воде кальциево-гидрокарбонатного класса с минерализацией 96 мг/л и содержанием кислорода 9 мг/л. Варианты эксперимента включали байкальскую воду, насыщенную кислородом, воду с углекислым газом, раствор лимонной кислоты ($C_6H_8O_7$, ACS Grade), раствор ацетата аммония (CH_3COONH_4 , Ultra Pure Grade). В пластиковые емкости помещали по 5 г измельченной пробы горной породы (<0.25 мм), добавляли 100 мл экстрагента и встряхивали в течение 3 часов при комнатной температуре. Все экстракты и экстрагенты (холостая проба) фильтровали через бумажные обеззоленные фильтры "Синяя лента", центрифугировали и фильтровали в полипропиленовые пробирки через мембранные фильтры с диаметром пор 0.2 мкм, консервировали до 2% HNO_3 (ос.ч.), закручивали крышками и до определения элементного состава пробы хранили в холодильнике. Измерение величины pH экстрагентов и вытяжек выполняли потенциометром "testo 252". Каждый вариант эксперимента проводили в трех повторностях.

Пробы анализировали на масс-спектрометре Agilent 7500se фирмы Agilent Technologies с квадрупольным масс-анализатором в Центре коллективного пользования "Ультрамикрoанализ" при Лимнологическом институте СО РАН. Прибор градуировали по стандартному раствору "tune" (MECS-2A, Agilent), содержащему Li, Be, Al, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Ag, Cd, Cs, Ba, Tl, Pb, Th и U, который был разбавлен 2%-ной HNO_3 до концентрации 10 мкг/л для каждого элемента. Раствор HNO_3 (2%-ный) использовали для выполнения контрольного опыта. Дрейф прибора отслеживали по внутреннему стандарту In.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В эксперименте использовали широко распространенные и контрастные по химическому составу горные породы литорали оз. Байкал (гранито-гнейс, амфиболит и мрамор). Бiotитовый гранито-гнейс интенсивно катаклазирован, метасоматически изменен. Преобладающим минералом в породе выступает микроклин (57%), на втором месте — кварц (25%), третьим является альбит. Из аксессуаров преобладает биотит (до 3%). Апопорфириновый амфиболит сложен роговой обманкой (50%), замещившей клинопироксен. Амфибол в значительной степени хлоритизирован. До 45% объема породы составляет плагиоклаз. На долю вторичных и аксессуарных минералов

приходится 5%. В минеральном составе мрамора доминирует доломит (75%). Кальцит присутствует в подчиненном количестве (15%) и занимает интерстиции среди доломита. По зонам дробления развиваются прожилки кварца. Среди карбонатных минералов встречаются зерна оливина и серпентина.

Химический состав горных пород представлен в табл. 1.

Гранито-гнейс выделяется концентрацией кремния и калия, отражающих минеральный состав породы. Из микроэлементов в гранито-гнейсе по сравнению с другими породами отмечаются повышенные содержания Se, Rb, Zr, Mo, Nb, Cs, Pb, U и Th. Особо следует отметить, что в гнейсе наблюдается максимальная концентрация бария, связанного, по-видимому, с биотитом.

В амфиболите фиксируются повышенные, по сравнению с гнейсом и мрамором, содержания натрия и алюминия, а также естественные для основных пород высокие концентрации элементов группы железа (Mn, Co, Cr, V, Ni, Ti). Здесь же отмечается значительное содержание халькофильных элементов.

Доломитовый мрамор, наряду с типичными для карбонатных пород высокими концентрациями щелочноземельных элементов (Mg, Ca, Sr), содержит существенные количества кремния и железа (табл. 1).

В целом все растворы после взаимодействия с горными породами подщелачиваются. В вытяжках из гранито-гнейсов и амфиболитов изменения pH незначительны, а в экстрактах из мраморов сильноокислый раствор лимонной кислоты (pH 2.7) нейтрализуется до слабощелочного (pH 7.9).

Усредненные результаты анализа элементного состава исходных растворов и вытяжек из трех типов горных пород представлены в табл. 2. Пределы обнаружения большинства элементов были достаточны для их определения в вытяжках. Правильность подтверждена анализом стандартного образца байкальской воды (Лимнологический институт). Относительное стандартное отклонение результатов анализа в среднем составило 0.3 (при количестве параллельных проб $n = 3$).

Данные экспериментов позволяют оценить поведение подавляющего большинства биогенных элементов и нутриентов, контролирующих биопродуктивность и биоразнообразие в литоральной зоне водоемов.

Анализируя результаты экспериментов, вначале следует отметить некоторые общие тенденции экстракции элементов различными растворами.

Эксперимент с влиянием воды, насыщенной кислородом, выявил особенность процесса гидролиза поверхности минералов. В процессе гидролиза происходит химическое взаимодействие

между минералом и ионами воды H^+ и OH^- , в результате чего порошок минералов, помещенный в воду, повышает pH суспензии. Амфиболы дают pH абразии до 11, альбит, оливин, пироксены и доломит — до 10. Нейтральные характеристики (pH = 7) проявляют суспензии кварца [8]. При гидратации порошка минералов, наблюдается сорбция катионов [9]. В эксперименте с воздействием байкальской воды на раздробленные горные породы отмечается сорбция металлов на поверхности минералов, поэтому концентрации многих элементов в вытяжке меньше, чем в исходной байкальской воде. Из гранита экстрагируется в результате окисления лишь один элемент — марганец, а из мрамора — барий. Амфиболит поставляет в воду алюминий, калий и халькофильные элементы. Добавление диоксида углерода в воду приводит к тому, что параллельно с окислительным процессом идет конгруэнтное растворение карбонатов мраморов, сопровождающееся высвобождением кремния из магнезиальных силикатов.

Растворы с ацетатом аммония экстрагируют из пород катионы металлов в концентрациях, превышающих значения вытяжек водой с растворенными газами. Лимонная кислота выщелачивает из горных пород значительное количество макро- и микроэлементов. Главным их источником являются амфиболиты. Сопоставление интенсивности экстракции элементов из горных пород растворами различного состава показывает роль растворенных газов и значение органических соединений в деструкции минералов горных пород.

Весьма показателен анализ реакций минеральных ассоциаций горных пород на воздействие растворов различного состава. Гранито-гнейс сложен устойчивыми минералами, поэтому только магнетит подвергается интенсивному окислению. Следствием этого процесса является накопление в растворе марганца и железа. Из мраморов выщелачиваются главным образом щелочноземельные элементы. Из амфиболита в водные растворы всеми экстрагентами и, главным образом, органическими соединениями выносятся практически все макро- и микроэлементы.

Для получения сравнительной характеристики выноса элементов из пород аналитические данные экспериментов представлены в серии комплементарных графиков, в которых по горизонтали показаны экстрагенты, а по вертикали — объединенные по генетическим признакам группы элементов. Внутри каждого блока тройные всеерные графики, где начальная точка, состав экспериментального раствора (экстрагента), а конечная — состав вытяжек (экстракта). На рис. 1 и 2 представлены графики основных породообразующих элементов — Si, Fe, Al (рис. 1) и Ti, Zr (рис. 2).

Таблица 1. Химический состав горных пород, мгк/л

Элемент	Гранито-гнейс	Амфиболит	Мрамор
Na	21000	28000	<160
Mg	1800	46000	110000
Al	46000	59000	820
Si	120000	100000	44000
P	<46	<46	<46
S	<560	<560	<560
K	33000	2900	230
Ca	5200	69000	200000
Ti	1800	3100	<2.0
V	2.9	170	<0.076
Cr	<1.9	420	<1.9
Mn	130	1100	8.3
Fe	16000	60000	1300
Co	<23	37	<23
Ni	<0.82	170	<0.82
Cu	7.6	95	<0.17
Zn	37	60	<2.0
As	0.85	48	<0.012
Se	2.6	<0.24	<0.24
Br	<0.49	<0.49	<0.49
Rb	110	13	<0.030
Sr	43	120	300
Y	11	13	0.47
Zr	210	48	8
Nb	6.9	1.2	<0.012
Mo	0.73	0.018	0.024
Ag	1.5	0.35	<0.007
Cd	<0.081	<0.081	<0.081
Cs	1.00	0.095	<0.0078
Ba	920	800	32
Hf	7	1.5	0.2
Th	16	<0.026	<0.026
U	1.3	0.21	0.2

Таблица 2. Среднее содержание химических элементов в вытяжках и экстрагентах, мкг/л

Эле- мент	Экстрагент							
	H ₂ O + O ₂			H ₂ O + O ₂	H ₂ O + CO ₂			H ₂ O + CO ₂
	Гранито-гнейс	Амфиболит	Мрамор		Гранито-гнейс	Амфиболит	Мрамор	
B	1.1	1.53	1.67	9.70	3.73	11.0	5.37	9.87
Na	230	1270	980	3990	360	1200	1500	4040
Mg	Н.о.	1020	2600	3480	1050	3570	12670	3540
Al	23	80	1.33	17.6	1.43	Н.о.	2.49	16.2
Si	Н.о	1230	1700	1810	240	2400	5330	1860
P	10.0	66.7	82.7	422	11.0	87.3	123	414
S	5.3	440	547	2220	20.7	460	890	2260
Cl	230	560	870	1580	210	470	1330	1530
K	770	2270	320	1000	1170	4270	620	1000
Ca	610	3030	4170	17100	15670	34670	180000	17500
Sc	Н.о.	0.21	0.28	0.29	0.05	0.42	0.97	0.30
Ti	Н.о.	0.31	Н.о.	0.89	Н.о.	0.04	0.31	0.80
V	Н.о.	0.38	Н.о.	0.40	Н.о.	Н.о.	Н.о.	0.36
Cr	Н.о.	0.38	0.25	1.09	Н.о.	Н.о.	0.14	1.13
Mn	34.3	15.7	0.46	1.74	783	617	2.67	1.93
Fe	15.1	9.9	13.3	64.9	94	55.3	55.0	69.0
Co	0.044	0.09	0.012	0.07	6.1	6.20	0.47	0.08
Ni	0.41	0.87	0.50	0.75	21.8	24.3	6.57	0.92
Cu	1.80	9.80	0.73	0.93	Н.о.	Н.о.	Н.о.	11.6
Zn	0.58	1.98	2.89	6.93	Н.о.	Н.о.	Н.о.	12.6
As	Н.о.	Н.о.	Н.о.	0.47	Н.о.	Н.о.	Н.о.	0.48
Se	0.11	0.27	Н.о.	0.28	Н.о.	0.16	0.17	0.31
Br	2.03	6.14	1.27	10.1	1.28	5.80	2.10	10.5
Rb	0.98	6.63	0.83	0.61	1.93	15.0	1.40	0.62
Sr	Н.о.	13.7	31.0	105	58.7	110	307	109
Y	0.03	0.033	Н.о.	0.01	Н.о.	Н.о.	0.001	0.02
Zr	0.016	0.02	0.004	0.05	0.001	0.02	0.039	0.04
Mo	0.64	0.39	0.24	1.43	Н.о.	Н.о.	0.057	1.38
Cd	0.020	0.18	0.01	0.04	0.15	0.49	0.007	0.04
Ba	0.62	14.3	61.0	12.0	31.3	110	147	12.6
Hf	0.0001	0.001	0.00041	Н.о	0.0003	0.0005	0.001	Н.о
Pb	0.093	Н.о.	0.052	0.65	Н.о.	Н.о.	Н.о.	1.32
Th	Н.о.	0.002	Н.о.	Н.о	Н.о.	Н.о.	0.0012	Н.о
U	0.29	Н.о.	Н.о.	0.57	Н.о.	Н.о.	0.17	0.13

Таблица 2. Окончание

Элемент	Экстрагент							
	раствор лимонной кислоты			раствор лимонной кислоты	раствор ацетата аммония			раствор ацетата аммония
	Гранито-гнейс	Амфиболит	Мрамор		Гранито-гнейс	Амфиболит	Мрамор	
B	4.90	18.0	10.0	10.4	1.4	6.03	5.78	12.0
Na	650	3630	2570	4070	510	1400	2000	3830
Mg	3430	16000	43000	4070	1800	4200	14000	3830
Al	5300	24330	110	25.1	1.97	10.1	7.73	18.0
Si	7200	40000	8670	2270	940	3300	8670	8700
P	330	1870	300	430	90	150	290	520
S	250	620	2000	2230	370	750	1700	2030
Cl	25.3	917	1900	1570	243	340	1367	1120
K	2100	9867	793	1010	1267	1700	610	938
Ca	36670	89330	926670	21200	34670	60000	346670	19670
Ti	65	353	1.67	1.19	H.o.	0.14	0.63	0.70
V	12	63.3	0.29	0.42	H.o.	H.o.	H.o.	0.32
Cr	70.7	69.0	2.00	1.32	0.17	0.93	1.93	3.85
Mn	1830	1700	41.7	2.20	153	340	6.93	1.80
Fe	H.o.	H.o.	993	113	26.4	41.3	127	60.3
Co	19.3	34.0	2.47	0.08	1.13	2.20	0.98	0.08
Ni	70.0	177	32.0	1.11	4.20	24.7	16.0	1.25
Cu	167	1367	3.37	1.76	41.0	173	11.0	1.48
Zn	88	91.7	9.43	12.8	20.3	7.20	11.9	11.5
As	12.3	13.3	0.44	0.51	H.o.	H.o.	0.46	0.91
Se	6.70	6.87	0.64	0.32	0.37	0.65	0.24	0.42
Br	2.73	10.6	4.07	10.3	1.57	5.77	2.43	7.87
Rb	4.57	44.0	1.40	0.63	3.53	6.67	1.03	0.60
Sr	99.3	210	1370	130	110	170	450	120
Y	31.3	60.0	1.01	0.03	1.30	0.47	0.02	0.01
Zr	19.0	18.0	0.13	0.12	0.02	0.015	0.05	0.04
Mo	7.23	7.43	0.53	1.39	0.74	0.99	0.45	1.33
Cd	0.95	4.73	0.08	0.04	0.56	1.43	0.19	0.09
Ba	190	520	68.7	17.4	180	350	270	17.0
Hf	0.97	0.48	0.0033	H.o.	0.0017	0.0011	0.0011	H.o.
Pb	11.7	4.12	H.o.	0.87	0.69	0.14	0.23	0.80
Th	5.70	8.73	0.07	0.01	H.o.	H.o.	H.o.	0.02
U	2.17	2.10	0.33	0.37	0.60	0.37	0.13	0.56

Примечание. H.o. — ниже предела обнаружения.

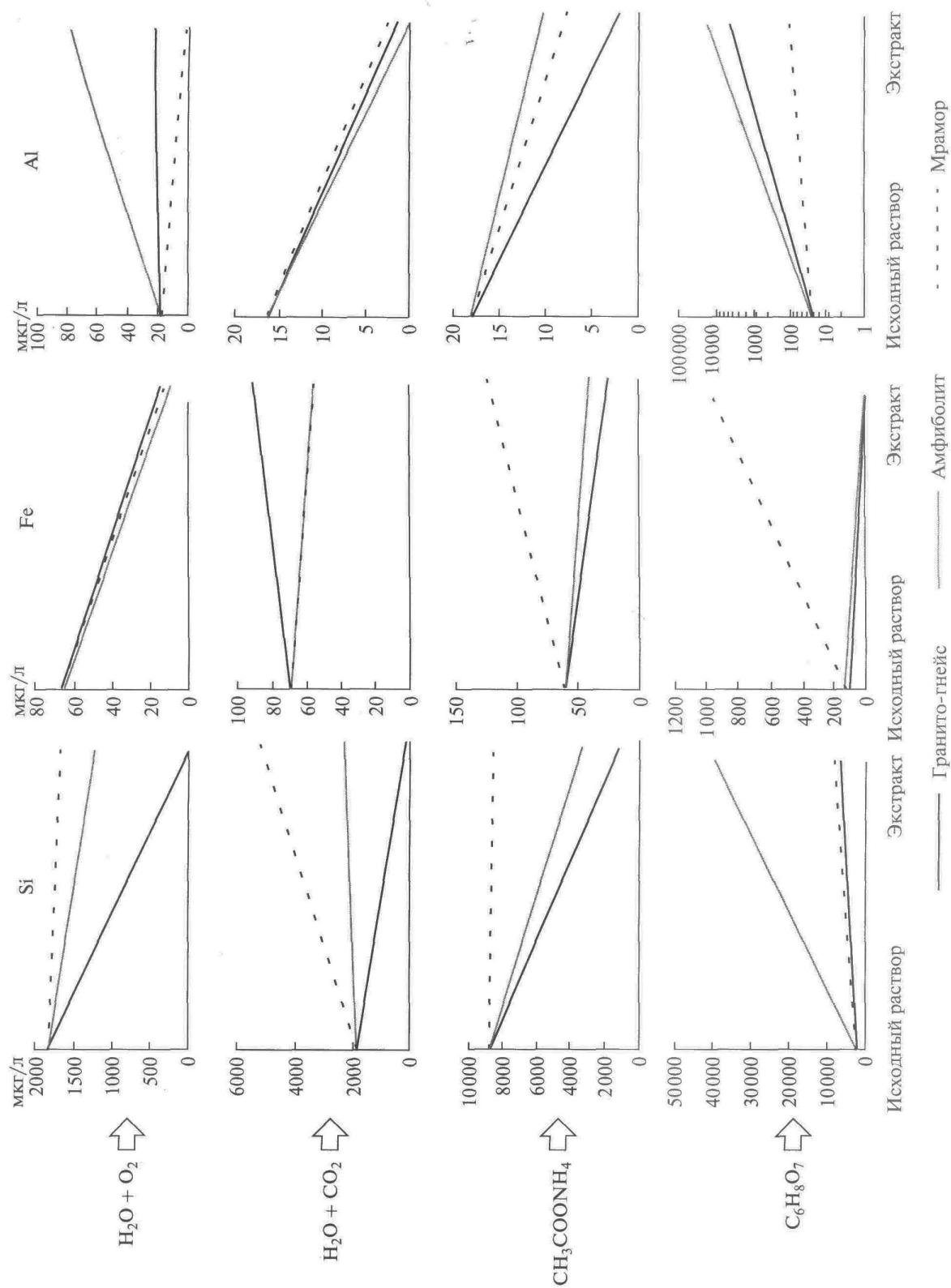


Рис. 1. Содержание петрогенных элементов в вытяжках из горных пород.

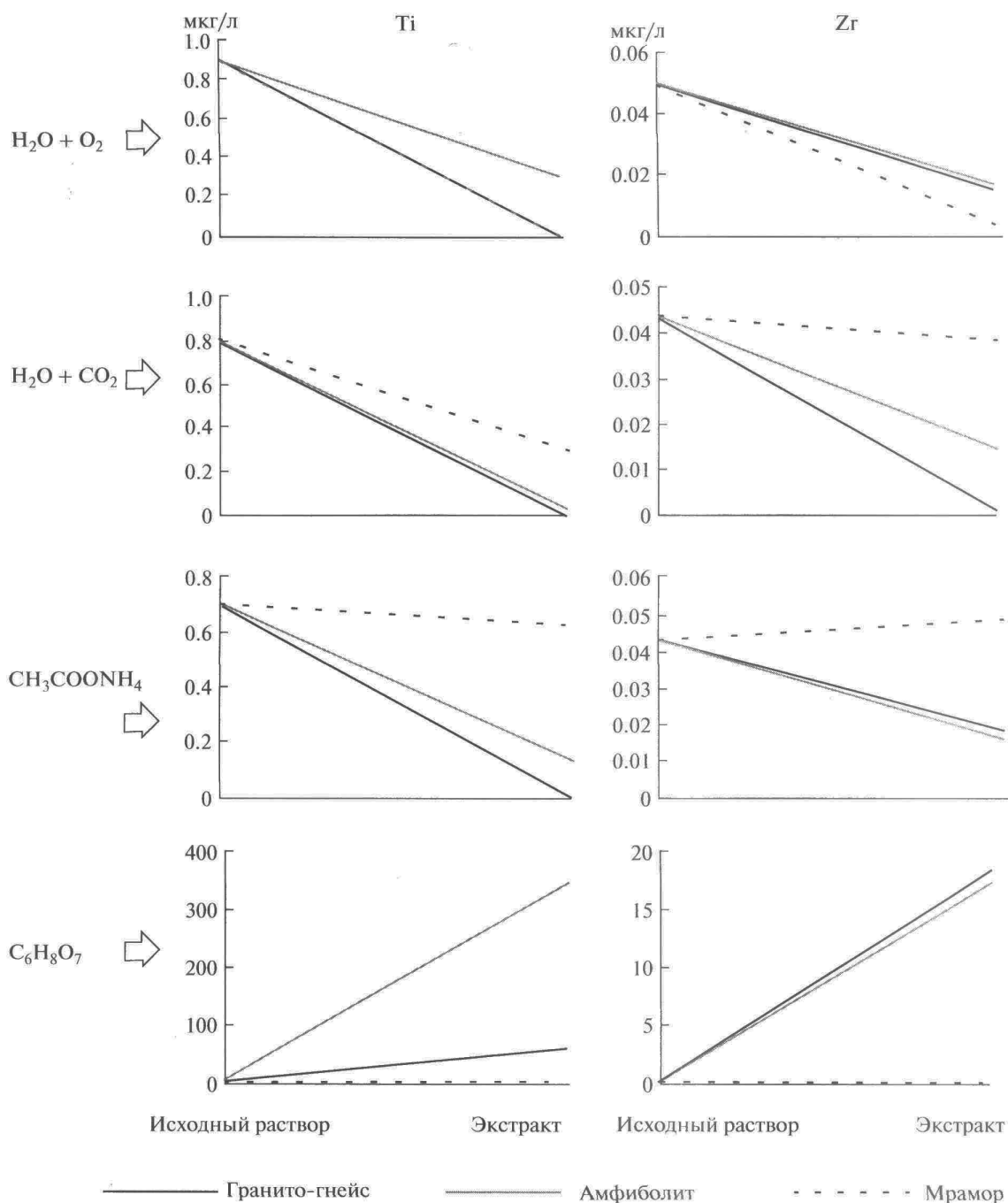


Рис. 2. Концентрации Ti и Zr в исходных растворах и экстрактах.

Кремний — важнейший структурообразующий элемент для диатомовых водорослей и губок, не экстрагируется водой с кислородом и водой с ацетатом аммония. Вода с CO_2 , разлагая карбонаты мраморов, экстрагирует кремнезем из гидратируемого оливина, неустойчивого в присутствии во-

ды. Лимонная кислота выступает основным экстрагентом кремния за счет разложения хлоритизированной роговой обманки амфиболита. Важно отметить, что концентрация кремния в вытяжке из амфиболита в 40 раз превышает исходное содержание SiO_2 в байкальской воде.

Железо в ощутимых концентрациях выносятся из мрамора водой с органическими растворителями. Процесс идет на фоне разложения кальцита и доломита, железистая составляющая которых и обеспечивает повышение концентрации Fe в вытяжке. Из гранитов вынос железа обеспечен окислением магнетита (табл. 2).

Алюминий в байкальской воде фиксируется в очень низких концентрациях. Воздействие воды, содержащей CO_2 , и воды с ацетатом аммония не увеличивает поступление алюминия в вытяжки из гранито-гнейса и мрамора. Из амфиболита байкальская вода экстрагирует Al, этот процесс может быть связан с деструкцией биотита. Раствор лимонной кислоты повышает концентрации Al в вытяжках на 3–4 порядка. Инконгруэнтное разложение алюмосиликатов и в первую очередь слюд (биотита и флогопита) приводит к поступлению в экстракты значительного количества алюминия, который считается одним из самых труднорастворимых элементов в водных системах. Из гранито-гнейса лимонной кислотой также извлекаются достаточно ощутимые количества алюминия.

Щелочные и щелочноземельные породообразующие элементы (Na, K, Ca, Mg) весьма показательны в проведенном эксперименте (табл. 2). Сравнивая поведение Na и K при воздействии различных экстрагентов, можно отметить главную роль формы вхождения элементов в минералы. Натрий фиксируется в альбите и плагиоклазах, т.е. минералах устойчивых к воздействию любых экстрагентов. Калий же присутствует в микроклине гранитов и слюдах амфиболитов. Последние являются основным источником калия в экстрактах. Содержание калия в гранито-гнейсе больше, чем в амфиболите, но экстракция калия из амфиболитов значительно превышает таковую из гранитов. Микроклин относительно устойчивее к разложению, чем биотит, что и делает основным источником калия для растворов биотит амфиболитов. Количество калия, экстрагируемое из гранито-гнейсов незначительно.

Кальций и магний в эксперименте ведут себя идентично (табл. 2). Основным источником элементов являются карбонаты. Байкальская вода кальций и магний из всех пород не выщелачивает. Повышение в воде содержания CO_2 обуславливает конгруэнтное растворение карбонатов в мраморах. Органические экстрагенты лимонная кислота и ацетат аммония в 100–1000 раз повышают концентрации Ca и Mg в растворах после воздействия на мрамор. В амфиболитах наблюдаемые характеристики значительно меньше. Из грани-

то-гнейса щелочноземельные элементы не экстрагируются (табл. 2).

Кроме основных породообразующих элементов в эксперименте изучалось поведение элементов-примесей. Сравнительный анализ степени экстракции щелочноземельных элементов из пород показал, что стронций ведет себя аналогично кальцию и магнию. Водой ни кальций, ни магний, ни стронций не извлекаются. Вода с диоксидом углерода выщелачивает стронций только из мрамора. Количество стронция в вытяжке из мраморов увеличивается в воде с ацетатом аммония и еще в большей степени в воде с лимонной кислотой. Высокие концентрации бария в отличие от стронция обнаруживаются в амфиболите и гранито-гнейсе (табл. 1). Вода с кислородом и диоксидом углерода экстрагирует барий из мрамора и в меньшей степени из амфиболита. Органические экстрагенты выщелачивают барий из слюд, поэтому большие концентрации элемента обнаруживаются в вытяжках из амфиболита.

Зависимость характера экстракции от формы вхождения в минералы показательна для марганца и железа. Из магнетита гранито-гнейса и амфиболита в результате окисления выводится в раствор марганец и частично железо. Из мрамора в вытяжку марганец не поступает ни в одном из экспериментальных растворов, но именно из мрамора в растворы с органическими веществами в значительных количествах поступает железо. Источником железа при этом является не магнетит, а сидеритный минерал карбонатов.

Титан и цирконий входят в состав аксессуаров изверженных и метаморфических пород. В водных растворах эти элементы не переносятся [10]. Как видно из рисунка 2, только растворы с лимонной кислотой выщелачивают значительные количества этих элементов-примесей из гранита и амфиболита.

Сера представлена в породах, отобранных для эксперимента, сульфидной формой. Содержание сульфидов незначительно, их окисление и перевод в растворимую сульфатную фазу в количественном отношении значительно меньше, чем содержание сульфатов в исходных растворах.

Фосфор, как показывают результаты эксперимента (табл. 2), поступает в раствор из апатита амфиболита под воздействием лимонной кислоты. Селен и мышьяк в вытяжку в ощутимых количествах поступают только в присутствии лимонной кислоты.

Элементы группы железа (кобальт, никель и ванадий) связаны с амфиболитами. Основная масса никеля и кобальта в экспериментальные

растворы всех четырех типов выводятся из амфиболитов. Ванадий дает резкий скачок в концентрациях при эксперименте с лимонной кислотой. Возможно, никель и кобальт изоморфно замещают железо и магний в силикатах, а ванадий присутствует в оксидах. Различие в форме вхождения в минералы сказывается на интенсивности поступления элемента в растворы различного состава.

По результатам, приведенным в табл. 2, можно проследить особенности экстракции халькофильных элементов (Cu, Zn, Cd и Pb). Кадмий выносятся в большей степени из амфиболита. Интенсивность выщелачивания нарастает от воды с растворенным кислородом до вытяжки раствором лимонной кислоты. Медь, цинк и свинец не реагируют на воздействие водой с CO_2 . Вода с кислородом выводит в раствор только медь. Лимонная кислота активно экстрагирует в раствор Cu, Zn, и Pb из гранитоидов и Cu, Pb из амфиболитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экстракция макро- и микроэлементов из наиболее распространенных горных пород литорали оз. Байкал подтвердила зависимость интенсивности и избирательности акватоллиза от газового состава воды и наличия в ней органических веществ. Влияние органических кислот на породы более разнообразно, так как функциональные группы этих кислот обладают способностью образовывать с железом, алюминием, кремнием, различными микроэлементами, малоподвижными в водных растворах, комплексные соединения с большей растворимостью, чем неорганические соединения этих элементов.

Результаты эксперимента дают ответ на известный байкальский парадокс — значительная биомасса и высокое биоразнообразие гидробионтов на каменной литорали озера при супернизких концентрациях в воде основных биогенных элементов. Анализ химического состава различных групп гидробионтов показал высокое в сравнении с байкальской водой содержание в них широкого спектра макро- и микроэлементов, одним из источников которых является каменный субстрат литорали. Возможный механизм извлечения элементов из горных пород показан в эксперименте.

Амфиболит по сравнению с гранито-гнейсом и мрамором содержит биогенные элементы в больших количествах. Кроме этого, амфиболит сложен преимущественно неустойчивыми в водных системах минералами, из которых в раствор поступает самый широкий спектр химических

элементов в доступных для гидробионтов формах соединений.

Вода с кислородом обеспечивает гидратацию, окисление и гидролиз поверхности минералов. На гидролизованной поверхности сорбируется большое количество элементов, в раствор переходят только Mn и частично Fe.

Вода с диоксидом углерода активизирует процессы растворения карбонатов и переход в раствор щелочноземельных элементов.

Водный раствор ацетата аммония экстрагирует преимущественно из амфиболита металлы. Вода с лимонной кислотой производит все типы гипергенных реакций: инконгруэнтное разложение силикатов, конгруэнтное растворение карбонатов, гидратацию и хелатирование минералов горных пород. Лимонная кислота является наиболее сильным экстрагентом и обеспечивает миграцию из твердой фазы в раствор таких химически инертных элементов как алюминий, титан и цирконий.

Поведение малых элементов в эксперименте определяется не только их растворимостью в различных растворах, но и формой вхождения элементов-примесей в кристаллическую структуру минералов.

В результате эксперимента с байкальской водой, различными веществами и газами, растворенными в ней, и горными породами, типичными для литорали Байкала, выявлены особенности процессов взаимодействия вода—горные породы и роль в них гидробионтов, обеспечивающих поступление в воду CO_2 и O_2 , а также продуктов метаболизма.

Выщелачивание байкальской водой из горных пород макро- и микроэлементов активизируется агентами, производными от жизнедеятельности гидробионтов — кислородом, диоксидом углерода, органическими кислотами и другими продуктами метаболизма. Биогеохимическая роль подводного выветривания является определяющей для функционирования экосистем олиготрофных рифтовых озер байкальского типа.

Работа выполнена в рамках госбюджетного проекта № VII-62-I-4 "Междисциплинарное исследование заплесковой зоны как важной составляющей литорали озера Байкал" (рук. д.б.н. О.А. Тимошкин) и поддержана грантами РФФИ № 09-05 01139, 10-03-01135.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Выветривание горных пород по экспериментальным данным. М.: Недра, 1983. 128 с.

2. *Ollier C. Weathering*. 2nd edition. Geomorphology Texts, Longmans, London, Ed. K. M. Clayton. 1984. [Русск. Перевод: Оллиер К. Выветривание. М.: Недра, 1987. 330 с].
3. *Henderson P. Inorganic geochemistry*. Oxford: Pergamon Press, 1982. 353 p. [Русск. Перевод: Хендерсон П. Неорганическая геохимия. М.: Мир, 1985. 334 с].
4. Гинзбург И.И., Яшина Р.С., Матвеева И.А., Беляцкий В.В., Нужделовская Т.С. Разложение некоторых минералов органическими кислотами. В кн. Химия земной коры. Т. 1. М.: Изд. АН СССР, 1963. С. 290–305.
5. Хайлов К.М. О химическом воздействии морских макрофитов на водную среду // Ботанический журнал. 1964. Т. 49. № 3. С. 338–347.
6. Ермаков В.В. Геохимическая экология как следствие системного изучения биосферы. Проблемы биогеохимии и геохимической экологии // Труды Биогеохим. лаб. Т. 23. М.: Наука, 1999. С. 152–183.
7. Тюрюканов А.Н. О чем говорят и молчат почвы. М.: Агропромиздат, 1990. 224 с.
8. *Keller W.D. The principles of chemical weathering*. Lucas, Columbia, Missouri, 1957. 112 p.
9. Путилина В.С. Адсорбция тяжелых металлов почвами и горными породами. Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2009. 155 с.
10. Перельман А.М. Геохимия эпигенетических процессов (зона гипергенеза). М.: Недра, 1968. 331 с.