

УДК 551.464.1

РАСТВОРИМОСТЬ $BaSO_4$ В НОРМАЛЬНОЙ И РАСПРЕСНЕННОЙ МОРСКОЙ ВОДЕ

© 2023 г. А. В. Савенко¹*, В. С. Савенко², О. С. Покровский^{3, 4}¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва, Россия²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, географический факультет, Москва, Россия³Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики РАН, Архангельск, Россия⁴Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

*e-mail: Alla_Savenko@rambler.ru

Поступила в редакцию 17.03.2023 г.

После доработки 29.03.2023 г.

Принята к публикации 29.03.2023 г.

Экспериментально определена растворимость $BaSO_4$ в морской воде с соленостью 0.35–35‰. При увеличении солености от 0.35 до 10‰ равновесная концентрация растворенного бария снижается с 42 до 28 мкг/л, в интервале солености от 10 до 25‰ остается на уровне ~28 мкг/л и возрастает до 30.7 мкг/л при солености 35‰. При концентрации растворенного бария в речном стоке выше 40–45 мкг/л в зоне смешения речных и морских вод может осажаться $BaSO_4$, скорее всего, при участии живых организмов. При концентрации растворенного бария в речном стоке ниже 40–45 мкг/л его дополнительным источником в зоне смешения речных и морских вод может служить растворение взвешенного $BaSO_4$, однако присутствие последнего в составе выносимого терригенного материала маловероятно и не фиксируется прямыми наблюдениями.

Ключевые слова: барит, растворимость, распресненная морская вода, нормальная морская вода

DOI: 10.31857/S0030157423050167, **EDN:** CZMJSF

Характерной чертой геохимии бария в устьевых областях рек является его неконсервативное поведение, обусловленное наличием источника растворенного бария в интервале солености 1–23‰, связанного предположительно с десорбцией этого элемента из поглощенного комплекса речных взвесей при прохождении ими геохимического барьера река–море [2, 6, 10, 11, 13, 14, 17]. При этом остается совершенно не освещенной роль процессов растворения–осаждения наиболее распространенного труднорастворимого соединения бария – барита ($BaSO_4$). Этот минерал часто обнаруживается в морской взвеси [1, 8] и присутствует в качестве акцессорного минерала в песчаных и глинистых осадочных породах [3]. В настоящей работе проведено экспериментальное изучение растворимости $BaSO_4$ в нормальной и распресненной морской воде с целью выяснения возможного влияния процессов растворения–осаждения барита на распределение растворенного бария в зоне смешения речных и морских вод.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В опытах использовали реактив $BaSO_4$ квалификации х.ч., который после промывки горячей дистиллированной водой подвергали в форме суспензии многократным циклам кипячения–охлаждения для перекристаллизации тонкой фракции и формирования более однородной твердой фазы. Основным раствором служила искусственная нормальная морская вода с соленостью 35‰, приготовленная в соответствии с содержанием солей, приведенным в [5]. Образцы распресненной морской воды были получены путем разбавления по весу 35‰ морской воды дистиллированной водой.

Эксперименты проводили в закрытых пластиковых флаконах объемом 100 мл при массовом отношении твердая фаза : раствор, равном 1 : 20 (4 г $BaSO_4$ на 80 мл раствора), и температуре $22 \pm 1^\circ C$. Суспензии в течение 9 мес. ежедневно перемешивали на шейкере, а затем еще 4 мес. 1–2 раза в неделю вручную (постоянство concentra-

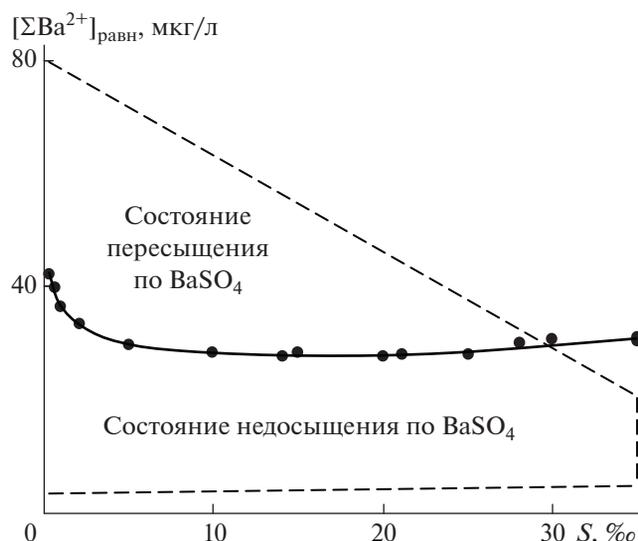


Рис. 1. Зависимость равновесной с BaSO_4 концентрации растворенного бария от солёности морской воды. Пунктиром околнута область возможных концентраций растворенного бария в устьевых областях рек при его консервативном поведении.

ции растворенного бария, по данным кинетических опытов, достигалось в течение первых 2–3 недель). После этого растворы быстро отфильтровывали через мембранный фильтр 0.22 мкм и определяли в фильтрате содержание бария методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой ИСП МС на приборе Agilent 7500сc с относительной погрешностью $\pm 3\%$. Правильность анализов оценивали с помощью междуна-

родных стандартов речной воды SLRS-4 и SLRS-5 и стандарта воды из эстуария с солёностью 15‰ SLEW-3, для которых расхождение измеренных и сертифицированных концентраций бария не превышало 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно полученным результатам (табл. 1), при увеличении солёности морской воды от 0.35 до 10‰ происходит плавное снижение равновесной концентрации бария с 42 до 28 мкг/л; в интервале солёности от 10 до 25‰ она остаётся на уровне ~ 28 мкг/л, а затем немного увеличивается, достигая 30.7 ± 0.3 мкг/л при солёности 35‰ (рис. 1). В крупных реках мира концентрация растворенного бария изменяется от 3 до 80 мкг/л при среднем значении 23 мкг/л [12], тогда как в природной морской воде содержание бария немного ниже: от 4–5 мкг/л в верхнем эвфотическом слое при высоком уровне биологической продуктивности до ~ 20 мкг/л в более глубоких слоях водной толщи [9, 15, 16]. Исходя из этих данных, на рис. 1 околнута область возможных концентраций растворенного бария в устьевых областях рек при его консервативном поведении. Линия распределения равновесной концентрации бария в зоне смешения речных и морских вод делит эту область примерно пополам. Верхняя часть околнутого поля соответствует состоянию пересыщения, допускающего спонтанное осаждение твердой фазы BaSO_4 , а нижняя часть — состоянию недосыщения, при котором возможно растворение барита в случае присутствия этого минерала в составе взвешенных веществ.

Таблица 1. Концентрация растворенного бария в нормальной и распресненной морской воде в равновесии с BaSO_4

$S, \text{‰}$	$[\Sigma\text{Ba}^{2+}]_{\text{равн}}$	
	мкг/л	мкМ
0.35	42.3	0.308
0.70	39.8	0.290
1.05	36.5	0.266
2.1	33.3	0.242
5.0	29.6	0.216
10.0	28.4	0.207
14.1	27.7	0.202
15.0	28.4	0.207
20.0	27.6	0.201
21.1	28.0	0.204
25.0	27.9	0.203
28.0	29.9	0.218
30.0	30.5	0.222
35.0	30.3	0.221
35.0	30.7	0.224
35.0	31.1	0.226

Пересыщение растворов является необходимым, но не достаточным условием осаждения твердых фаз. Образование твердых фаз в пересыщенных растворах может не происходить в течение длительного времени, причем величина предельного пересыщения $\Omega_{\text{пред}}$, при котором сразу начинается осаждение твердой фазы, тем больше, чем меньше произведение растворимости L^0 последней [7]:

$$\lg \Omega_{\text{пред}} = -0.1611 \lg L^0 \quad (1)$$

При $L_{\text{BaSO}_4}^0 = 1.1 \times 10^{-10}$ [4] $\Omega_{\text{пред}} \approx 40$. В наших экспериментах величина пересыщения Ω соответствует концентрациям растворенного бария, нормированным на его равновесное содержание при той же солености:

$$\Omega = \frac{[\Sigma \text{Ba}^{2+}]}{[\Sigma \text{Ba}^{2+}]_{\text{равн}}} \quad (2)$$

Максимальные значения $\Omega \approx 2$, характерные для верхней границы отмеченного на рис. 1 поля, свидетельствуют о низкой вероятности спонтанного хемогенного осаждения BaSO₄ в зоне смешения речных и морских вод. Вместе с тем образование биогенного барита здесь вполне возможно, поскольку живые организмы способны использовать для образования твердых фаз даже самые малые пересыщения.

При концентрации растворенного бария в речных водах <40–45 мкг/л его неконсервативное поведение, обусловленное растворением BaSO₄, может возникать, только если барит является компонентом твердых веществ речного стока. Однако времени контакта выносимого терригенного материала с речными водами, как правило, достаточно для полного растворения содержащегося в нем BaSO₄, вследствие чего присутствие барита в составе речных взвесей практически исключено и не обнаруживается по данным прямых определений их минералогического состава.

ВЫВОДЫ

1. Равновесная с BaSO₄ концентрация растворенного бария снижается с 42 до 28 мкг/л при увеличении солености морской воды от 0.35 до 10‰, остается на уровне ~28 мкг/л при солености 10–25‰ и увеличивается до 30.7 мкг/л при солености 35‰.

2. В водах устьевых областей рек могут возникать состояния как пересыщения, так и недосыщения по бариту. В условиях зон смешения речных и морских вод осаждение BaSO₄ из слабо пересыщенных растворов может происходить только при участии живых организмов. Поскольку присутствие BaSO₄ в составе твердых веществ речного

стока маловероятно, в водах зон смешения, находящихся в состоянии недосыщения по BaSO₄, процессы растворения барита, скорее всего, не оказывают влияния на характер распределения растворенного бария.

Источники финансирования. Работа выполнена при частичной поддержке ТГУ по программе “Приоритеты 2030”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Виноградов А.П.* Введение в геохимию океана. М.: Наука, 1967. 215 с.
2. *Гордеев В.В.* Геохимия системы река–море. М., 2012. 452 с.
3. *Григорьев Н.А.* Средний минеральный состав осадочного слоя континентальной коры // Литосфера. 2003. № 3. С. 3–14.
4. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.
5. *Попов Н.И., Федоров К.Н., Орлов В.М.* Морская вода. Справочное руководство. М.: Наука, 1979. 327 с.
6. *Савенко А.В.* Роль процессов десорбции в трансформации стока растворенного бария в зоне смешения речных и морских вод (по данным экспериментального моделирования) // Докл. Акад. наук. 2019. Т. 487. № 5. С. 551–553.
7. *Савенко В.С.* Поверхностное натяжение и избыточная свободная энергия тонкодисперсных минералов // Геохимия. 1987. № 11. С. 1628–1636.
8. *Bishop J.K.B.* The barite–opal–organic carbon association in oceanic particulate matter // Nature. 1988. V. 332. № 6162. P. 341–343.
9. *Bruland K.W.* Trace elements in sea water // Chemical Oceanography. V. 8. L.: Acad. Press, 1983. P. 157–220.
10. *Jickells T., Dehairs F., Collette O., Luther G., Church T.* The behaviour of dissolved barium in estuaries // Estuar. Coast. Shelf Sci. 1997. V. 45. № 1. P. 113–121.
11. *Edmond J.M., Boyle E.D., Drummond D., Grant B., Misklick T.* Desorption of barium in the plume of the Zaire (Congo) river // Netherl. J. Sea Res. 1978. V. 12. № 3–4. P. 324–328.
12. *Gaillardet J., Viers J., Dupre B.* Trace elements in river waters // Treatise on Geochemistry (Second Edition). V. 7. Amsterdam et al.: Elsevier, 2014. P. 195–235.
13. *Hanor J.S., Chan L.H.* Non-conservative behavior of barium during mixing of Mississippi River and Gulf of Mexico waters // Earth Planet. Sci. Lett. 1977. V. 37. № 2. P. 242–250.
14. *Li Y.H., Chan L.H.* Desorption of Ba and ²²⁶Ra from river-borne sediments in the Hudson estuary // Earth Planet. Sci. Lett. 1979. V. 43. № 3. P. 343–350.
15. *Nozaki Y.* Trace elements in sea water: Their mean concentrations and North Pacific profiles // Geochemistry (Japan). 1992. V. 26. № 1. P. 25–39.
16. *Quinby-Hunt M.S., Turekian K.K.* Distribution of elements in sea water // EOS, Transact. Amer. Geophys. Union. 1983. V. 64. № 14. P. 130–132.
17. *Stecher H.A., Kogut M.B.* Rapid barium removal in the Delaware estuary // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1999. V. 63. № 7–8. P. 1003–1012.

Solubility of BaSO₄ in Standard and Desalinated Seawater

A. V. Savenko^{a, #}, V. S. Savenko^b, O. S. Pokrovsky^{c, d}

^a*M.V. Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geology, Moscow, Russia*

^b*M.V. Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geography, Moscow, Russia*

^c*Federal Research Centre of Complex Studying of the Arctic Region RAS, Arkhangelsk, Russia*

^d*National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia*

[#]*e-mail: Alla_Savenko@rambler.ru*

The solubility of BaSO₄ in seawater with a salinity of 0.35–35‰ was experimentally determined. With an increase in salinity from 0.35 to 10‰, the equilibrium concentration of dissolved barium decreases from 42 to 28 µg/L, remains at the level of ~28 µg/L in the salinity range from 10 to 25‰, and increases to 30.7 µg/L at the salinity of 35‰. When the concentration of dissolved barium in the river runoff is higher than 40–45 µg/L, BaSO₄ can precipitate in the mixing zone of river and sea waters, most likely with the participation of living organisms. When the concentration of dissolved barium in the river runoff is below 40–45 µg/L, its additional source in the mixing zone of river and sea waters can be the dissolution of suspended BaSO₄, but presence of the latter in the composition of removed terrigenous material is unlikely and is not detected by direct observations.

Keywords: barite, solubility, desalinated seawater, standard seawater