

УДК 551.464.1

РАСТВОРИМОСТЬ BaSO_4 И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ БАРИЯ В МОРСКОЙ ВОДЕ

© 2019 г. В. С. Савенко¹, А. В. Савенко^{2*}, О. С. Покровский^{3, 4}¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, географический факультет, Москва, Россия² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва, Россия³ Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики РАН, Архангельск, Россия⁴ Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

*e-mail: Alla_Savenko@rambler.ru

Поступила в редакцию 12.02.2018 г.

После доработки 12.02.2018 г.

Принята к публикации 18.06.2019 г.

Экспериментально изучена растворимость сульфата бария в разбавленных растворах Na_2SO_4 – NaNO_3 и морской воде с соленостью 35‰ при 22°C. Получено значение термодинамического произведения растворимости сульфата бария $L_{\text{BaSO}_4}^0 = (7.57 \pm 0.87) \times 10^{-11}$. Показано, что равновесная концентрация растворенного бария в морской воде составляет 30.7 мкг/л и водная толща Мирового океана находится в состоянии слабого недо-сыщения в отношении BaSO_4 . По экспериментальным данным определены величины среднеионного коэффициента активности BaSO_4 , общего коэффициента активности и доли свободных ионов Ba^{2+} в морской воде, равные соответственно 0.108, 0.131 и 0.59.

Ключевые слова: сульфат бария, морская вода, растворимость, физико-химическое состояние, экспериментальное определение

DOI: 10.31857/S0030-1574596939-943

В морской геохимии бария важную роль играет аутигенный барит (BaSO_4), который присутствует в водной толще и донных отложениях [2, 9, 14, 15, 17]. Необходимым условием осаждения твердой фазы является превышение степени насыщения раствора относительно данного вещества. Для определения степени насыщения нужно знать величину равновесной растворимости этого вещества, в нашем случае — BaSO_4 . Имеющиеся в литературе оценки растворимости BaSO_4 в морской воде основываются преимущественно на результатах термодинамических расчетов [12, 13, 18–21, 24] при крайне ограниченном числе прямых экспериментальных измерений [11]. Этих данных недостаточно для того, чтобы считать вопрос о степени насыщения морской воды относительно BaSO_4 окончательно решенным. Цель настоящей работы заключалась в экспериментальном определении произведения растворимости кристаллического BaSO_4 , измерении растворимости той же самой фазы в морской воде и оценке по этим данным величин среднеионного коэффициента активности сульфата бария и общего коэффициента активности ионов бария в морской воде.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В экспериментах использовали реактив BaSO_4 квалификации х. ч., который вначале промывали горячей дистиллированной водой, а затем в форме суспензии подвергали многократному нагреванию до кипения с последующим охлаждением в течение 2.5 мес. Циклы нагревания и охлаждения обеспечивали возможность перекристаллизации наиболее тонкой фракции твердой фазы, которая могла стать причиной ограниченной воспроизводимости экспериментов.

Растворимость твердых фаз сильно зависит от степени их дисперсности и кристалличности [6], количества структурных примесей. В [18] отмечалось, что аутигенный барит является твердым раствором $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SO}_4$ и его растворимость может существенно отличаться от растворимости чистой твердой фазы BaSO_4 . Поэтому для корректных оценок необходима уверенность в том, что экспериментальные данные относятся к термодинамически устойчивой фазе с надежно определенной величиной произведения растворимости.

В первой серии экспериментов определяли величину произведения растворимости BaSO_4 в раз-

бавленных растворах Na₂SO₄–NaNO₃ с ионной силой 0.05; во второй серии экспериментов — величину произведения растворимости BaSO₄ в нормальной морской воде с соленостью 35‰, а также среднеионный коэффициент активности растворенного BaSO₄ и общий коэффициент активности ионов Ba²⁺. В одном опыте использовали искусственную морскую воду без стронция, в двух других опытах — природную морскую воду из Бискайского залива и Средиземного моря. Предполагалось, что близость растворимости BaSO₄ в природной и искусственной морской воде без стронция будет подтверждением того, что процесс взаимодействия чистого BaSO₄ с морской водой не осложняется образованием твердых растворов Ba_{1-x}Sr_xSO₄.

Массовое отношение твердая фаза:раствор во всех экспериментах составляло 1:20 (5 г BaSO₄ на 100 мл раствора). Опыты проводили при комнатной температуре 22±1°С в закрытых пластиковых флаконах объемом 150 мл, которые перемешивали ежедневно в течение 9 мес на шейкере, а затем еще 4 мес 1–2 раза в неделю вручную. По окончании экспозиции растворы отфильтровывали через мембранный фильтр 0.22 мкм и измеряли в них величину pH с точностью ±0.005 ед. и содержание бария методом ICP-MS на приборе Agilent 7500с с относительной погрешностью ±3%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментов приведены в табл. 1. Термодинамическое произведение растворимости сульфата бария $L_{\text{BaSO}_4}^0$, представляющее со-

бой произведение активностей ионов Ba²⁺ и SO₄²⁻ ($a_{\text{Ba}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}}$), связано с аналитически определяемыми общими концентрациями бария [ΣBa²⁺] и сульфатов [ΣSO₄²⁻] и концентрациями соответствующих свободных ионов [Ba²⁺] и [SO₄²⁻] соотношением

$$L_{\text{BaSO}_4}^0 = a_{\text{Ba}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}} = [\Sigma\text{Ba}^{2+}] [\Sigma\text{SO}_4^{2-}] \gamma_{\text{Ba}^{2+}}^T \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}^T = L_{\text{BaSO}_4}^* \gamma_{\text{Ba}^{2+}} \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}, \quad (1)$$

где $\gamma_{\text{Ba}^{2+}}^T$ и $\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}^T$ — общие коэффициенты активности ионов Ba²⁺ и SO₄²⁻; $\gamma_{\text{Ba}^{2+}}$ и $\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$ — коэффициенты активности свободных ионов; $L_{\text{BaSO}_4}^* = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$ — концентрационное произведение растворимости BaSO₄.

Общий коэффициент активности γ_i^T относится ко всем формам нахождения ионов *i* в растворе, включая ионные пары и другие комплексы, и равен произведению коэффициента активности свободных ионов γ_i и их доли α_i :

$$\gamma_i^T = \alpha_i \gamma_i. \quad (2)$$

В разбавленных и умеренно концентрированных растворах слабоассоциированных электролитов коэффициенты активности свободных ионов с приемлемой точностью описываются уравнением Дэвиса [8]:

$$\lg \gamma_i = -\frac{0.5115 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 0.1 z_i^2 I, \quad (3)$$

Таблица 1. Концентрация растворенного бария в опытах по растворимости BaSO₄ в разбавленных растворах Na₂SO₄–NaNO₃ и морской воде с соленостью 35‰ при 22°С

Исходные концентрации, мМ		Равновесный pH	Равновесная концентрация Ba ²⁺	
Na ₂ SO ₄	NaNO ₃		мкг/л	мкМ
Разбавленные растворы				
1.0	47.0	4.41	59.6	0.434
1.5	45.5	4.43	48.4	0.353
2.0	44.0	4.46	40.9	0.298
2.5	42.5	4.44	30.3	0.220
3.75	38.75	4.37	21.9	0.160
5.0	35.0	4.34	17.8	0.130
12.5	12.5	4.39	8.4	0.061
Морская вода				
Бискайский залив		8.12	30.3	0.221
Средиземное море		8.12	30.7	0.224
Искусственная без Sr ²⁺		8.13	31.1	0.227

где z_i — заряд свободного иона i ; I — ионная сила раствора. Для электронейтральных форм ($z = 1$) $\gamma_{(0)} = 1$. В опытах по растворимости BaSO_4 в разбавленных растворах Na_2SO_4 – NaNO_3 с ионной силой $I = 0.05$ коэффициенты активности одно- и двухзарядных ионов ($\gamma_{(1)}$ и $\gamma_{(2)}$) равны соответственно 0.816 и 0.443. В морской воде с соленостью 35‰ ($I = 0.7$) величины $\gamma_{(1)}$ и $\gamma_{(2)}$ составляют 0.687 и 0.223.

Термодинамическое произведение растворимости BaSO_4 . Расчеты с использованием справочных данных [25] о значениях констант устойчивости ионных пар допускают присутствие в разбавленных растворах Na_2SO_4 – NaNO_3 ощутимых количеств NaSO_4^- и BaSO_4^0 , содержание которых связано с концентрациями свободных ионов SO_4^{2-} , Na^+ и Ba^{2+} :

$$[\text{NaSO}_4^-] = K_{\text{NaSO}_4}^0 [\text{Na}^+][\text{SO}_4^{2-}]\gamma_{(2)}, \quad (4)$$

$$[\text{BaSO}_4^0] = K_{\text{BaSO}_4}^0 [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]\gamma_{(2)}^2, \quad (5)$$

где $K_{\text{NaSO}_4}^0$ и $K_{\text{BaSO}_4}^0$ — термодинамические константы устойчивости ионных пар NaSO_4^- и BaSO_4^0 . По [25], рекомендованное значение $K_{\text{NaSO}_4}^0$ при 25°C составляет 5. Наиболее надежная оценка $K_{\text{BaSO}_4}^0 = 525$ получена в [16].

Из (4) и (5) следует, что

$$\alpha_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{1}{1 + K_{\text{NaSO}_4}^0 [\text{Na}^+]\gamma_{(2)}}, \quad (6)$$

$$\alpha_{\text{Ba}^{2+}} = \frac{1}{1 + K_{\text{BaSO}_4}^0 [\text{SO}_4^{2-}]\gamma_{(2)}^2}. \quad (7)$$

В табл. 2 приведены значения термодинамического произведения растворимости BaSO_4

($L_{\text{BaSO}_4}^0 = \alpha_{\text{Ba}^{2+}} \alpha_{\text{SO}_4^{2-}} [\Sigma \text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]\gamma_{(2)}^2$), рассчитанные по данным экспериментов в разбавленных растворах Na_2SO_4 – NaNO_3 и принятым значениям констант устойчивости $K_{\text{NaSO}_4}^0 = 5$ и $K_{\text{BaSO}_4}^0 = 525$. Средняя величина $L_{\text{BaSO}_4}^0 = (7.57 \pm 0.87) \times 10^{-11}$, полученная для 22°C, хорошо согласуется с наиболее надежными измерениями [16], определившими $L_{\text{BaSO}_4}^0 = (8.9 \pm 1.1) \times 10^{-11}$ для 25°C.

Среднеионный коэффициент активности BaSO_4 , общий коэффициент активности и степень закомплексованности бария в морской воде. Непосредственно измерить индивидуальные коэффициенты активности ионов, не делая никаких допущений нетермодинамического характера, нельзя [1]. Можно, однако, строго измерить среднеионный коэффициент активности $\gamma_{\pm}$, который для электролита $A_m B_n$ по определению равен

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[m+n]{(\gamma_A^T)^m (\gamma_B^T)^n}. \quad (8)$$

Для BaSO_4 :

$$\gamma_{\pm(\text{BaSO}_4)} = \sqrt{\gamma_{\text{Ba}^{2+}}^T \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}^T} = \sqrt{\frac{L_{\text{BaSO}_4}^0}{[\Sigma \text{Ba}^{2+}][\Sigma \text{SO}_4^{2-}]}}, \quad (9)$$

Из (1) следует уравнение для расчета общего коэффициента активности ионов бария:

$$\gamma_{\text{Ba}^{2+}}^T = \frac{L_{\text{BaSO}_4}^0}{[\Sigma \text{Ba}^{2+}][\Sigma \text{SO}_4^{2-}]\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}^T}. \quad (10)$$

Экспериментальные определения общего коэффициента активности сульфат-ионов в морской воде с соленостью 35‰ дают близкие значения: 0.101 при 25°C [5] и 0.089 ± 0.002 при 18°C [7]. Последняя величина более предпочтительна и использовалась при расчете $\gamma_{\text{Ba}^{2+}}^T$ по (10).

Таблица 2. Термодинамическое произведение растворимости BaSO_4 в разбавленных растворах Na_2SO_4 – NaNO_3

$[\text{SO}_4^{2-}]$, мМ	$[\Sigma \text{Na}^+]$, мМ	$[\Sigma \text{Ba}^{2+}]$, мМ	$\alpha_{\text{Ba}^{2+}}$	$\alpha_{\text{SO}_4^{2-}}$	$a_{\text{Ba}^{2+}}$, мМ	$a_{\text{SO}_4^{2-}}$, мМ	$L_{\text{BaSO}_4}^0, \times 10^{11}$
1.0	49.0	0.434	0.907	0.902	0.174	0.40	6.97
1.5	48.5	0.353	0.866	0.903	0.135	0.60	8.13
2.0	48.0	0.298	0.829	0.904	0.109	0.80	8.77
2.5	47.5	0.220	0.795	0.905	0.077	1.00	7.77
3.75	46.2	0.160	0.721	0.907	0.051	1.51	7.70
5.0	45.0	0.130	0.660	0.909	0.038	2.01	7.66
12.5	37.5	0.061	0.437	0.923	0.012	5.11	6.04
Среднее значение							7.57 ± 0.87

Таблица 3. Среднеионный коэффициент активности BaSO₄, общий коэффициент активности и доля свободных ионов Ba²⁺ в морской воде с соленостью 35‰

Параметр	Морская вода			Среднее
	Бискайский залив	Средиземное море	Искусственная без Sr ²⁺	
[ΣBa ²⁺], мкМ	0.221	0.224	0.227	0.224
[ΣSO ₄ ²⁻], мМ	28.9	28.9	28.9	28.9
$\gamma_{\pm(\text{BaSO}_4)}$	0.109	0.108	0.107	0.108
$\gamma_{\text{Ba}^{2+}}^T$	0.133	0.131	0.130	0.131
$\alpha_{\text{Ba}^{2+}}, \%$	60	59	58	59

Согласно (2), доля свободных ионов Ba²⁺ связана с общим коэффициентом активности и коэффициентом активности свободных ионов бария соотношением

$$\alpha_{\text{Ba}^{2+}} = \gamma_{\text{Ba}^{2+}}^T / \gamma_{\text{Ba}^{2+}} \quad (11)$$

Величина $\gamma_{\text{Ba}^{2+}}$, вычисленная по (3) для свободного двухзарядного иона при $I = 0.7$, составила 0.223.

Результаты расчетов $\gamma_{\pm(\text{BaSO}_4)}$, $\gamma_{\text{Ba}^{2+}}^T$ и $\alpha_{\text{Ba}^{2+}}$ приведены в табл. 3. Среднеионный коэффициент активности BaSO₄ равен 0.108. Это значение несколько ниже среднеионного коэффициента активности CaSO₄ в нормальной морской воде: $\gamma_{\pm(\text{CaSO}_4)} = 0.135$ [7], что указывает на большую степень закомплексованности ионов Ba²⁺ по сравнению с Ca²⁺.

В ряду Ca²⁺–Sr²⁺–Ba²⁺ наблюдается закономерное снижение общих коэффициентов активности и доли свободных ионов: $\gamma_{\text{Ca}^{2+}}^T = 0.210$ [3], $\gamma_{\text{Sr}^{2+}}^T = 0.170$ [4], $\gamma_{\text{Ba}^{2+}}^T = 0.131$ и $\alpha_{\text{Ca}^{2+}} = 0.94$ [3], $\alpha_{\text{Sr}^{2+}} = 0.75$ [4], $\alpha_{\text{Ba}^{2+}} = 0.59$. Данная закономерность является следствием усиления в этом ряду комплексообразования, главным образом возрастания констант устойчивости сульфатных ионных пар [16].

Вертикальный профиль растворенного бария в океане соответствует биогенному типу распределения: минимальные концентрации (4–5 мкг/л) наблюдаются в верхних слоях водной толщи, возрастая с глубиной до ~20 мкг/л [10, 22, 23]. По данным измерений [11], растворимость BaSO₄ в морской воде с соленостью 35‰ при температуре 20°C составляет 48±3 мкг Ва/л. Наши определения, выполненные при 22°C, дают меньшую равновесную концентрацию растворенного бария: 30.7±0.3 мкг/л (табл. 1). Расчетные оценки растворимости сульфата бария в морской воде — 36 мкг Ва/л [13] — лучше согласуются с получен-

ными результатами. Важно отметить, что, согласно расчетам, растворимость BaSO₄ в морской воде при 1°C снижается до 25 мкг Ва/л, но с ростом давления она значительно увеличивается и при 500 атм достигает 49 мкг Ва/л [13]. Таким образом, как экспериментальные, так и расчетные оценки показывают, что вся водная толща океана находится в состоянии слабого недосыщения в отношении BaSO₄, облегчающего возникновение мест локального пересыщения, где происходит образование барита. В создании локальных пересыщений и выделении BaSO₄ главную роль играют, по-видимому, живые организмы и продуцируемый ими органический детрит [9, 14, 15, 17].

ВЫВОДЫ

1. Экспериментально определена величина термодинамического произведения растворимости сульфата бария, равная $(7.57 \pm 0.87) \times 10^{-11}$ при 22°C.
2. Концентрация растворенного бария в нормальной морской воде, равновесной с BaSO₄, составляет 30.7±0.3 мкг/л при 22°C. Водная толща Мирового океана находится в состоянии слабого недосыщения в отношении барита.
3. Вычисленные по экспериментальным данным величины среднеионного коэффициента активности BaSO₄, общего коэффициента активности и доли свободных ионов Ba²⁺ в морской воде равны соответственно 0.108, 0.131 и 0.59. В ряду Ca²⁺–Sr²⁺–Ba²⁺ наблюдается закономерное снижение общих коэффициентов активности и доли свободных ионов, обусловленное усилением комплексообразования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гуггенгейм Э.А. Современная термодинамика, изложенная по методу У. Гиббса. Л.-М.: Госхимиздат, 1941. 188 с.

2. Гурвич Е. Г., Богданов Ю. А., Лисицын А. П. Поведение бария в современном осадконакоплении в Тихом океане // Геохимия. 1978. № 3. С. 359-374.
3. Покровский О. С., Савенко В. С. Общий коэффициент активности кальция в морской воде // Океанология. 1996. Т. 36. № 1. С. 57-60.
4. Савенко А. В. Растворимость карбоната и сульфата стронция в морской воде // Геохимия. 2004. № 2. С. 222-232.
5. Савенко В. С. Введение в ионометрию природных вод. Л.: Гидрометеиздат, 1986. 77 с.
6. Савенко В. С. Поверхностное натяжение и избыточная свободная энергия тонкодисперсных минералов // Геохимия. 1987. № 11. С. 1628-1636.
7. Савенко В. С. Экспериментальное определение общих коэффициентов активности сульфат-, селенит-, йодат-ионов и молекулярного йода в морской воде // Океанология. 1996. Т. 36. № 4. С. 556-565.
8. Стокс Р., Робинсон Р. Растворы электролитов. М.: Мир, 1963. 646 с.
9. Bishop J. K. B. The barite-opal-organic carbon association in oceanic particulate matter // Nature. 1988. V. 332. № 6162. P. 341-343.
10. Bruland K. W. Trace elements in sea water // Chemical Oceanography. V. 8. L.: Acad. Press, 1983. P. 157-220.
11. Burton J. D., Marshall N. J., Phillips A. J. Solubility of barium sulphate in sea water // Nature. 1968. V. 217. № 5131. P. 834-835.
12. Chow T. J., Goldberg E. D. On the marine geochemistry of barium // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1960. V. 20. № 3-4. P. 192-198.
13. Church T. M., Wolgemuth K. Marine barite saturation // Earth and Planet. Sci. Lett. 1972. V. 15. № 1. P. 35-44.
14. Dehairs F., Chesselet R., Jedwab J. Discrete suspended particles of barite and barium cycle in the open ocean // Earth and Planet. Sci. Lett. 1980. V. 49. № 2. P. 528-550.
15. Dehairs F., Goeyens L., Stroobants N. et al. On suspended barite and the oxygen minimum in the Southern Ocean // Global Biogeochem. Cycles. 1990. V. 4. № 1. P. 85-102.
16. Felmy A. R., Rai D., Amonette J. E. The solubility of barite and celestite in sodium sulfate: Evaluation of thermodynamic data // J. Solut. Chem. 1990. V. 19. № 2. P. 175-185.
17. Goldberg E. D., Arrhenius G. O. S. Chemistry of Pacific pelagic sediments // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1958. V. 13. № 2-3. P. 153-212.
18. Hanor J. S. Barite saturation in sea water // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1969. V. 33. № 7. P. 894-898.
19. Monnin C. A thermodynamic model for the solubility of barite and celestite in electrolyte solutions and seawater to 200°C and to 1 kbar // Chem. Geol. 1999. V. 153. № 1-4. P. 187-209.
20. Monnin C., Cividini D. The saturation state of the world's ocean with respect to (Ba,Sr)SO₄ solid solutions // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2006. V. 70. № 13. P. 3290-3298.
21. Monnin C., Galinier C. The solubility of celestite and barite in electrolyte solutions and natural waters at 25°C: A thermodynamic study // Chem. Geol. 1988. V. 71. № 4. P. 283-296.
22. Nozaki Y. Trace elements in sea waters: Their mean concentrations and North Pacific profiles // Geochemistry (Japan). 1992. V. 26. P. 25-39.
23. Quinby-Hunt M. S., Turekian K. K. Distribution of elements in sea water // EOS, Transact. Amer. Geophys. Union. 1983. V. 64. № 14. P. 130-131.
24. Rushdi A. I., McManus J., Collier R. W. Marine barite and celestite saturation in seawater // Marine Chem. 2000. V. 69. № 1-2. P. 19-31.
25. Smith R. M., Martell A. E. Critical stability constants. V. 4: Inorganic complexes. N. Y.: Plenum Press, 1976. 257 p.

SOLUBILITY OF BaSO₄ AND PHYSICOCHEMICAL STATE OF BARIUM IN SEAWATER

© 2019 V. S. Savenko¹, A. V. Savenko^{2*}, O. S. Pokrovsky^{3, 4}

¹ M.V. Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geography, Moscow, Russia

² M.V. Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geology, Moscow, Russia

³ Federal Research Centre of Complex Studying of the Arctic Region RAS, Arkhangelsk, Russia

⁴ National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia

*e-mail: Alla_Savenko@rambler.ru

Received February 12, 2018

Revised version received February 12, 2018

After revision June 18, 2018

The solubility of barium sulfate in diluted Na₂SO₄–NaNO₃ solutions and seawater with 35‰ salinity at 22°C was experimentally studied. Value of the thermodynamic solubility product of barium sulfate $L_{\text{BaSO}_4}^0 = (7.57 \pm 0.87) \times 10^{-11}$ was ascertain. It was shown that equilibrium concentration of dissolved barium in seawater is equal 30.7 µg/l and water layer of the World Ocean is in the state of low undersaturation for BaSO₄. Values of the ionic-mean activity coefficient of BaSO₄, total activity coefficient and part of free ions of Ba²⁺ in seawater, equal 0.108, 0.131, and 0.59, respectively, were determined according to the experimental data.

Keywords: barium sulfate, seawater, solubility, physicochemical state, experimental determination