УДК 550.424

РОЛЬ ПРОЦЕССОВ ДЕСОРБЦИИ В ТРАНСФОРМАЦИИ СТОКА РАСТВОРЁННОГО БАРИЯ В ЗОНЕ СМЕШЕНИЯ РЕЧНЫХ И МОРСКИХ ВОД (ПО ДАННЫМ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ)

А. В. Савенко

Представлено академиком РАН А.П. Лисицыным 24.01.2018 г.

Поступило 24.01.2018 г.

Экспериментально определён сорбционно-десорбционный баланс бария при взаимодействии илисто-песчаного терригенного материала с морской водой. Средняя величина десорбции бария в зоне смешения речных и морских вод составляет 13 мкг/г, что приводит к дополнительному поступлению в океан 80 тыс. т Ва/год, или 8,6% его выноса в океан без учёта трансформации стока на геохимическом барьере река—море. Сделанная оценка роли процессов десорбции в трансформации стока растворённого бария по порядку величины согласуется с данными натурных наблюдений для большинства устьевых областей рек мира.

Ключевые слова: барий, зона смешения речных и морских вод, десорбция, терригенный материал, материковый сток.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524875551-553>

Сорбционно-десорбционные процессы играют важную роль в водной миграции микроэлементов, обладающих в силу низкого содержания ограниченной способностью образовывать собственные минеральные фазы. Величина сорбции (десорбции) микроэлементов, как правило, контролируется концентрациями компонентов основного катионного состава вод (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) и ионов H^+ , влияние которых на сорбционно-десорбционное равновесие сравнимо с таковым для главных ионов.

Количественно оценить результирующий эффект процессов сорбции—десорбции по данным натурных наблюдений чрезвычайно сложно, поскольку в природных условиях одновременно протекает множество химических и биологических процессов. В связи с этим большое значение приобретают методы экспериментального моделирования, позволяющие исключить воздействие побочных факторов.

Наиболее резкие изменения солевого состава водной среды характерны для устьевых областей рек, впадающих в моря и океаны. Начиная с 70-х годов прошлого века отмечалось [1–13], что поведение растворённого бария на геохимическом барьере река—море существенно отличается от консервативного типа, при котором единственным фактором миграции растворённых веществ служат процессы динамического смешения речных и морских вод.

Наблюдавшееся в большинстве случаев дополнительное поступление бария в раствор, достигавшее максимальных величин в диапазоне солёности от 1 до 23‰ для разных устьев, объяснялось его десорбцией с речных взвесей. Однако вследствие многофакторности природных явлений, в частности вовлечения бария во внутриводённые биологические процессы, этот вывод следует рассматривать не более чем гипотезу, требующую независимого подтверждения.

Цель настоящей работы заключалась в экспериментальном определении сорбционно-десорбционного баланса бария на геохимическом барьере река—море и количественной оценке трансформации его водного стока при поступлении речных взвесей в морскую среду.

Эксперименты проводили в условиях, максимально приближённых к природным. В качестве аналогов терригенного материала было выбрано 5 образцов пресноводных донных отложений, предварительно отмытых дистиллированной водой от поровых растворов: ил тёмно-серый (ручей, Нижегородская область), 2 образца заиленного песка (р. Ремна и р. Сейма, там же) и 2 образца ила бурого опесчаненого (оз. Песьво, Тверская область). К 15 г воздушно-сухого осадка добавляли по 150 мл отфильтрованной через плотный бумажный фильтр воды из Можайского водохранилища, содержащей (мг-экв/л): Na^+ 0,43; K^+ 0,05; Mg^{2+} 0,61; Ca^{2+} 1,50; Cl^- 0,12; SO_4^{2-} 0,28; HCO_3^- 2,05. Затем в присутствии

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

*E-mail: Alla_SavenKo@rambler.ru

кислорода суспензии 8 часов непрерывно перемешивали до установления равновесия (прекращения изменения pH) и 16 часов выдерживали без перемешивания для осаждения тонкодисперсной взвеси (испарение не превышало 1%). После этого отбирали по 50 мл растворов и отфильтровывали их через мембранный фильтр (поры — 0,22 мкм). К 40 мл фильтрата добавляли по 20 мл морской воды с солёностью 105‰, в которой содержание солей было изменено таким образом, чтобы при смешении с водой из Можайского водохранилища в пропорции 1 : 2 состав смеси соответствовал нормальной морской воде с солёностью 35‰. Затем полученные растворы ещё раз фильтровали через мембранный фильтр 0,22 мкм. К оставшимся 100 мл воды из Можайского водохранилища с образцами осадков добавляли по 50 мл морской воды с солёностью 105‰ и при непрерывном перемешивании (также около 8 часов) доводили суспензии до равновесного состояния, после чего растворы отфильтровывали через мембранный фильтр 0,22 мкм. Таким образом, для каждого образца было получено 2 раствора с одинаковой солёностью 35‰, первый из которых соответствовал простому смешению пресной и морской вод, тогда как состав второго был изменён в результате взаимодействия с твёрдой фазой. По разности концентраций бария во втором и первом растворах можно определить его сорбционно-десорбционный баланс при переходе осадочного материала из пресноводной среды в морскую. Относительная погрешность определений бария методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой составила $\pm 3\%$.

Результаты экспериментов приведены в табл. 1, откуда видно, что взаимодействие морской воды с терригенным материалом сопровождается многократным возрастанием концентрации растворённого бария. Средняя величина десорбции составляет $13,0 \pm 2,5$ мкг Ва/г, при этом прослеживается тенденция к её увеличению с ростом степени дисперсности и, следовательно, общей обменной ёмкости образ-

цов: от 10,4–10,6 мкг/г для заиленного песка до 16,2 мкг/г для ила. Аналогичная закономерность наблюдалась в опытах по изучению десорбции аммония с илисто-песчаного терригенного материала в зоне смешения речных и морских вод [14].

Представляет интерес оценка вклада десорбции бария на геохимическом барьере река—море в общее поступление его растворённых форм с материковым стоком. Среднее содержание растворённого бария в речных водах несколько меньше, чем в экспериментах (56 мкг/л), и составляет 23 мкг/л [9]. Приняв массу стока твёрдых веществ равной 15 млрд т/год [15] и используя определённую нами среднюю удельную величину десорбции бария (13 мкг/г, или 13 г/т), получим общее количество десорбированного бария: $\Sigma \text{Ba} = (23/56) \cdot 13 \cdot 15 \cdot 10^9 \text{ г/год} = 80 \text{ тыс. т/год}$. Хотя среднее содержание бария в морской воде составляет 15,1 мкг/л [9], а в эксперименте было сделано допущение о его нулевой концентрации, погрешность сделанной оценки можно считать незначительной, поскольку при взаимодействии с твёрдой фазой концентрация растворённого бария в опытах возрастала более чем на порядок величины.

Мировой сток растворённого бария в океан составляет 930 тыс. т/год [9]. В результате десорбции в зоне смешения речных и морских вод в раствор дополнительно поступает ещё 80 тыс. т/год бария (8,6% его выноса в океан без учёта трансформации стока на геохимическом барьере река—море). Таким образом, суммарное количество привносимого в океан бария увеличивается до 1,01 млн т/год.

Примечательно, что по порядку величины экспериментальная оценка роли процессов десорбции в трансформации стока растворённого бария согласуется с данными натурных наблюдений в устьевых областях рек мира [1–13], в большинстве которых дополнительное поступление бария находится в интервале $n-10n\%$ его концентрации в речных водах. Исключение составляют устья Амазонки и Мезени,

Таблица 1. Десорбция бария с терригенного материала в зоне смешения речных и морских вод (массовое отношение твёрдая фаза : раствор, 1 : 10)

Образец	Равновесный pH		Равновесная концентрация бария в растворе, мкг/л		Десорбция бария, мкг/г
	опыт без твёрдой фазы	опыт с твёрдой фазой	опыт без твёрдой фазы	опыт с твёрдой фазой	
Ил тёмно-серый	7,66	7,76	32	1650	16,2
Заиленный песок	7,58	7,69	32	1090	10,6
То же	7,63	7,71	64	1100	10,4
Ил бурый опесчаненный	8,16	8,25	66	1450	13,8
То же	7,87	8,00	87	1510	14,2
Среднее	—	—	56	1360	13,0

где в силу аномально высокого содержания взвешенного вещества десорбционный поток бария превышает вынос этого элемента с речным стоком [2, 12].

Источник финансирования. Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 16–05–00369).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hanor J.S., Chan L.H. // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1977. V. 37. № 2. P. 242–250.
2. Edmond J.M., Boyle E.D., Drummond D., Grant B., Mislick T. // *Netherl. J. Sea Res.* 1978. V. 12. № 3/4. P. 324–328.
3. Li Y.H., Chan L.H. // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1979. V. 43. № 3. P. 343–350.
4. Carroll J., Falkner K.K., Brown E.T., Moore W.S. // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1993. V. 57. № 13. P. 2981–2990.
5. Moore W.S. // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1997. V. 150. № 1/2. P. 141–150.
6. Coffey M., Dehairs F., Collette O., Luther G., Church T., Jickells T. // *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 1997. V. 45. № 1. P. 113–121.
7. Stecher H.A., Kogut M.B. // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1999. V. 63. № 7/8. P. 1003–1012.
8. Guay C.K., Falkner K.K. // *Continent. Shelf Res.* 1998. V. 18. № 8. P. 859–882.
9. Гордеев В.В. Геохимия системы река—море. М., 2012. 452 с.
10. Савенко А.В., Покровский О.С., Кожин М.Н. // *Океанология.* 2011. Т. 51. № 5. С. 837–848.
11. Савенко А.В., Бреховских В.Ф., Покровский О.С. // *Геохимия.* 2014. № 7. С. 590–604.
12. Савенко А.В., Демиденко Н.А., Покровский О.С. // *Геохимия.* 2016. № 5. С. 447–456.
13. Савенко А.В., Покровский О.С. Закономерности трансформации стока растворенных веществ в устье р. Урал. В сб.: Материалы XXII Междун. науч. конф. (Школы) по морской геологии “Геология морей и океанов”. 20–24 ноября 2017 г. М.: ИО РАН, 2017. Т. III. С. 343–347.
14. Савенко А.В. Трансформация стока ионов аммония в зоне смешения речных и морских вод под влиянием сорбционно-десорбционных процессов. В сб. тр. VIII Междунар. науч.-практ. конф. “Экологические проблемы. Взгляд в будущее”. 8–11 сентября 2017 г. Ростов-н/Д.: Изд-во ЮФУ, 2017. С. 360–362.
15. Савенко В.С. Химический состав взвешенных наносов рек мира. М.: ГЕОС, 2006. 175 с.

ROLE OF DESORPTION PROCESSES IN THE TRANSFORMATION OF DISSOLVED BARIUM RUNOFF IN THE MIXING ZONE OF RIVER AND SEA WATERS: EXPERIMENTAL MODELING DATA

A. V. Savenko

Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

Presented by Academician of the RAS A.P. Lisitsyn January 24, 2018

Received January 24, 2018

The sorption-desorption balance of barium at the interaction of muddy-sandy terrigenous material with seawater was experimentally determined. The average value of barium desorption in the mixing zone of river and sea waters is 13 µg/g, which leads to additional input of 80 thousand t/year of barium into the ocean, or 8,6% of its entry into the ocean without taking into account the transformation of runoff at the river–sea geochemical barrier. The assessment of the role of desorption processes in the transformation of dissolved barium runoff is in order of magnitude consistent with the data of field observations for most of the mouth areas of the world’s rivers.

Keywords: barium, mixing zone of river and sea waters, desorption, terrigenous material, continental runoff.