

Осаждение марганца протекает в соответствии с кинетическим уравнением 1-го порядка. Константы скорости в водах разных типов составляют от 0.22 до 0.001 сут<sup>-1</sup>. Основными факторами водной среды, ускоряющими данный процесс, по-видимому, являются цветность (концентрация гумусовых веществ) и щелочность воды. Для железа кинетические характеристики не были определены из-за особенностей процесса осаждения. После быстрого окисления большей части железа наблюдается стадия стабилизации концентрации на уровне, превосходящем природный.

### Литература

Линник П. И., Набиванец Б. И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л., 1986. 270 с.

Основы аналитической химии. В 2-х кн. Методы химического анализа. Изд. второе, переработанное и дополненное. М., 1999.

## ОЦЕНКА УСТОЙЧИВОСТИ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ КАРЕЛИИ К ЗАКИСЛЕНИЮ ПО БУФЕРНОЙ ЕМКОСТИ И КИСЛОТОНЕЙТРАЛИЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ

И.Ю. Потапова, П.А. Лозовик

*Институт водных проблем Севера КарНЦ РАН*

### Введение

Проблема закисления поверхностных вод является одной из глобальных проблем современности. В качестве критериев устойчивости водных объектов к закислению используются показатели: рН, щелочность, кислотонейтрализующая способность (ANC), соотношение молярных концентраций анионов  $\text{HCO}_3^- / \text{SO}_4^{2-}$  [Моисеенко, 1997], а также буферная емкость ( $\beta$ ).

Показатель кислотонейтрализующей способности, введенный Хенриксеном [1992], является наиболее распространенным критерием при оценке закисления вод. Он определяется как разность между основными катионами и анионами сильных кислот с коррекцией ионного состава на морскую составляющую. Фактически ANC отражает запас или дефицит гидрокарбонатов, а в случае с водами, обогащенными гумусовыми кислотами, – их сумму:  $\text{ANC} = [\text{HCO}_3^-] + [\text{A}_{\text{орг}}^-] - [\text{H}^+] - [\text{Al}^{3+}]$ .

Для поверхностных вод, в которых присутствуют гидрокарбонаты, уменьшение ANC за счет ионов водорода и алюминия будет незначительным, и фактически ANC есть не что иное, как сумма гидрокарбонатов и анионов органических кислот, входящих в состав солей, т.е. она может быть определена по ионному балансу воды [Моисеенко, 1997]:  $\text{ANC} = [\text{HCO}_3^-] + [\text{A}_{\text{орг}}^-] = \Sigma[\text{Kat}] - \Sigma[\text{Ан.сильн.к.}]$ , где  $\Sigma[\text{Kat}]$  – сумма катионов, включая ионы водорода и аммония;  $\Sigma[\text{Ан.сильн.к.}]$  – сумма анионов сильных кислот ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ).

Вторым критерием оценки устойчивости водных объектов является буферная емкость, которая показывает, как меняется рН воды с поступлением сильных кислот.

В природных водах гумидной зоны буферное действие оказывают две системы – карбонатная и гумусная. Буферное действие первой обусловлено наличием гидрокарбонатов и  $\text{CO}_2$ , а второй – органических кислот, прежде всего гуминовых и фульвовых, и их солей. В качестве показателя буферной емкости используется дифференциальное отношение  $\beta = \frac{db}{dpH}$ , которое отражает изменение рН при добавлении некоторого количества сильной кислоты.

Для расчета буферной емкости было использовано уравнение Ван-Слайка [Бейтс, 1968], полученное для раствора слабой кислоты и ее соли:  $\beta = \ln 10 \left\{ \frac{k \cdot C_{\text{общ}} \cdot [\text{H}^+]}{(k + [\text{H}^+])^2} + [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] \right\}$ , где  $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{OH}^-]$  – концентрация ионов  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  в исходном буферном растворе (моль-экв/л);  $C_{\text{общ}}$  – суммарная концентрация соли и слабой кислоты в растворе (моль-экв/л);  $k$  – константа диссоциации слабой кислоты. Для кислых вод необходимо учитывать второе слагаемое, для щелочных – третье. В пределах рН (6 – 8) буферная емкость определяется всецело первым слагаемым в уравнении Ван-Слайка и она может быть определена по формуле:  $\beta = 2.3 \frac{C_{\text{общ}} \cdot 10^{\text{pk} - \text{pH}}}{(1 + 10^{\text{pk} - \text{pH}})^2}$ .

### Материалы и методы

Расчет показателя кислотонейтрализующей способности был осуществлен по ионному балансу воды  $\text{ANC}_1$ , а также с учетом поправки на морскую составляющую по отношению ионов в морской воде  $\text{ANC}_2$  и в морских аэрозолях  $\text{ANC}_3$ . Считается, что хлориды в поверхностных водах имеют морское происхождение за счет атмосферных осадков (табл. 1). Расчет ANC был выполнен на примере водных объектов Калевальского района (табл. 2).

Таблица 1

Весовое отношение ионов в морской воде и морских аэрозолях к хлоридам [Корж, 1991]

	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{SO}_4^{2-}$
Морская вода	0.021	0.067	0.555	0.020	0.140
Морские аэрозоли	0.070	0.119	0.590	0.087	0.284

Таблица 2

ANC по различным методам расчета для озер Калевальского района (по средним значениям ионного состава, n = 27)

Метод расчета	Единица измерения	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	Cl <sup>-</sup>	ANC
По ионному балансу ( $\text{ANC}_1$ )	мг/л	1.8	0.75	1.1	0.27	1.4	0.07	0.68	153
	мкмоль-экв/л	89	62	48	7	29	5	19	
По соотношению ионов в морской воде ( $\text{ANC}_2$ )	мг/л	1.8	0.70	0.72	0.26	1.3	-	-	158
	мкмоль-экв/л	89	58	31	7	27	-	-	
По соотношению ионов в морских аэрозолях ( $\text{ANC}_3$ )	мг/л	1.75	0.67	0.70	0.21	1.21	-	-	153
	мкмоль-экв/л	88	55	30	5	25	-	-	

Для определения буферной емкости применялся метод потенциометрического титрования проб воды сильной кислотой. Обработка кривых титрования была осуществлена несколькими методами: по методике А.М. Никанорова, И.А. Лапина [1990], расчетом буферной емкости по зависимости рН – количество сильной кислоты и собственной методике.

А.М. Никаноровым и И.А. Лапиным рассмотрен потенциометрический метод, позволяющий определить буферную емкость и константу диссоциации ( $k$ ) по зависимости  $\frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}_0^+] - [\text{H}^+]} = \frac{[\text{H}^+]}{C_6} + \frac{k}{C_6}$ , где  $[\text{H}_0^+]$  – концентрация ионов добавленной сильной кислоты;  $[\text{H}^+]$  – равновесная концентрация ионов водорода после добавления сильной кислоты;  $C_6$  – буферная емкость. Это уравнение получено для растворов, не содержащих свободные слабые кислоты. Для кислых гумусных вод эта зависимость не является линейной, в результате чего оказалось невозможным определить параметры уравнения.

Для оценки буферной емкости был разработан экспериментальный метод, в результате которого получено уравнение, представляющее собой линейную зависимость в координатах  $\frac{[H^+]}{m}$  от

$$[H^+]: \frac{[H^+]}{m} = \frac{k}{C_{\text{общ}}} + \frac{[H^+]}{C_{\text{общ}}}, \text{ где } m - \text{ содержание слабых кислот (CO}_2 \text{ и гумусовых) } m = \text{Acid}_{\text{исх}} +$$

+ b – [H<sup>+</sup>]; b – количество добавленной сильной кислоты; [H<sup>+</sup>] – равновесная концентрация ионов водорода после добавления кислоты; C<sub>общ</sub> – общая концентрация соли и кислоты; k – константа

диссоциации. Тангенс угла наклона дает величину  $\frac{1}{C_{\text{общ}}}$ , а точка пересечения с осью ординат –

свободный член  $\frac{k}{C_{\text{общ}}}$ , из которых легко найти C<sub>общ</sub> и k. Используя уравнение Ван-Слайка, можно

вычислить буферную емкость воды.

Для исследования были выбраны некоторые водные объекты бассейна р. Шуи, отличающиеся между собой по величине щелочности, цветности, кислотности и рН воды (табл. 3).

Таблица 3

#### Исходные показатели кислотноосновного равновесия в природных образцах воды

Водный объект	рН	Алк, ммоль-экв/л	Цветность, град.	ANC	Acid
				ммоль-экв/л	
оз. Имадозеро	6,82	0,29	25	0,35	0,10
оз. Пряжинское	6,80	0,23	90	0,39	0,10
оз. Укшезеро	7,16	0,49	25	0,55	0,02
оз. Сямозеро	6,93	0,15	40	0,24	0,05
оз. Исо-Пюхярви	6,11	0,08	120	0,22	0,13
оз. Суоярви	6,08	0,05	130	0,20	0,11
р. Шуя	5,91	0,05	140	0,24	0,14
оз. Лижменское	6,14	0,04	35	0,10	0,09
оз. Салонъярви	5,57	0,02	160	0,15	0,09
оз. Вуонтеленъярви	4,55	< 0,01	180	0,14	0,31

Определение щелочности воды (Алк) осуществляли методом двухточечного титрования (до рН 4.5; 4.2) [Руководство..., 1977]. Потенциометрическое титрование проб сильной кислотой проводили 0.02N-ным раствором соляной кислоты. Определение рН проводили потенциометрически [Руководство..., 1977].

#### Результаты и обсуждение

Сравнивая расчетные значения ANC<sub>1</sub>, ANC<sub>2</sub>, ANC<sub>3</sub>, можно отметить, что результаты получаются одинаковыми по ионному балансу и по соотношению ионов в морских аэрозолях, а по соотношению ионов в морской воде они немного выше. Это обусловлено тем, что соотношение ионов в морской воде и морских аэрозолях неодинаковое. И более правильным является расчет по составу аэрозолей, а не морской воды. В связи с низким содержанием хлоридов значительной разницы между ANC<sub>2</sub> и ANC<sub>3</sub> не получено. Но для водоемов, находящихся вблизи морских побережий, эта разница будет существенной. Так, для пробы, присланной из Норвегии (в рамках проекта «ICP – Waters»), значения ANC были следующими: ANC<sub>1</sub>=151, ANC<sub>2</sub>=129, ANC<sub>3</sub>=127 мкмоль-экв/л, а содержание хлоридов составляло 3.58 мг/л.

Потенциометрические кривые титрования проб воды сильной кислотой показывают их определенные отличия для различных образцов воды (рис. 1). Так, для вод со щелочностью большей, чем кислотность (Алк > Acid), они линейны, для вод с Acid > Alk имеют выпуклый, а для кислых высокогумусных вод, у которых Acid >> Alk – вогнутый вид. Как следствие этого, буферная ем-

кость воды во вторых образцах на начальном этапе титрования пробы больше, чем в конце титрования. Для третьего типа вод имеем обратную картину, тогда как в первом – буферная емкость постоянна во всем диапазоне титрования пробы. В данном случае мы рассматриваем истинную буферную емкость как дифференциальное отношение  $\frac{db}{dpH}$ , определяемое графическим путем по танген-

су угла наклона касательной в каждой точке титрования. По этим кривым наглядно видно, что наибольшую буферную емкость имеют высокощелочные и кислые высокогумусные пробы, в сравнении с низкощелочными, что является достаточно очевидным. Графические зависимости

$\frac{[H^+]}{m}$  от  $[H^+]$  для большинства образцов воды представляют собой прямые линии (коэффициенты корреляции  $> 0,99$ ), по которым, используя метод наименьших квадратов, рассчитаны постоянные уравнения прямой (рис. 2). По последним значениям вычислены  $C_{общ}$  и  $pK$  (табл. 4). Статистическая обработка кривых титрования позволяет установить  $C_{соли}$ , величину  $k$ , вычислить исходную концентрацию слабой кислоты и  $C_{общ}$ , на основании которых можно получить значения буферной емкости воды.

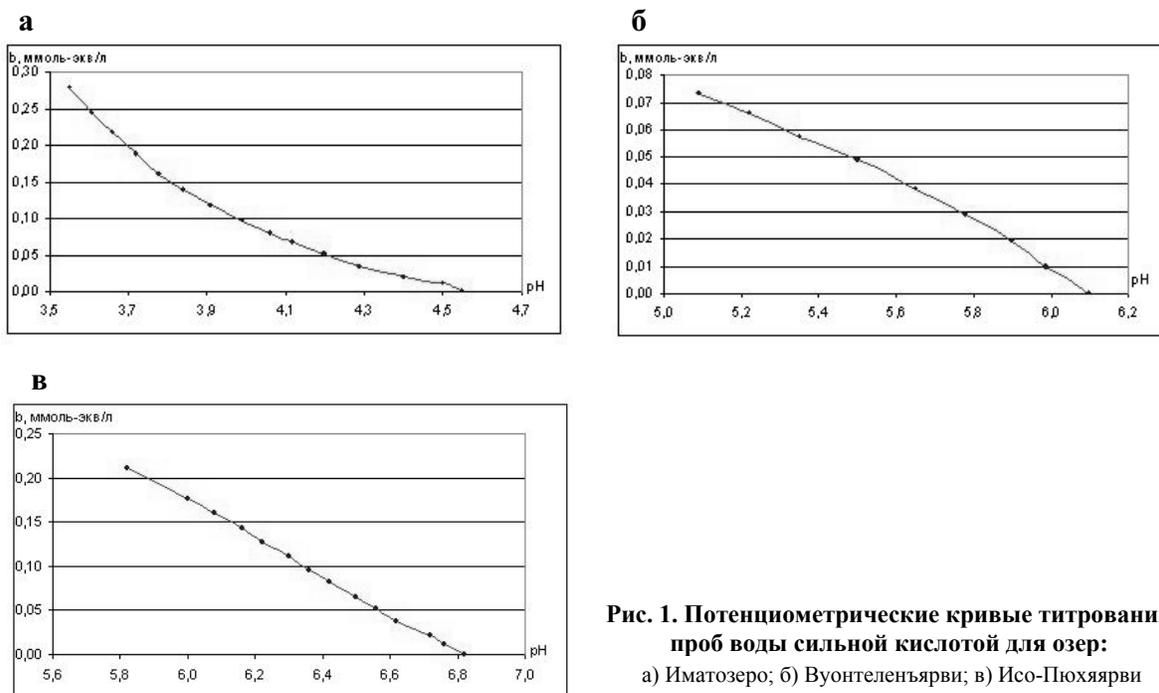
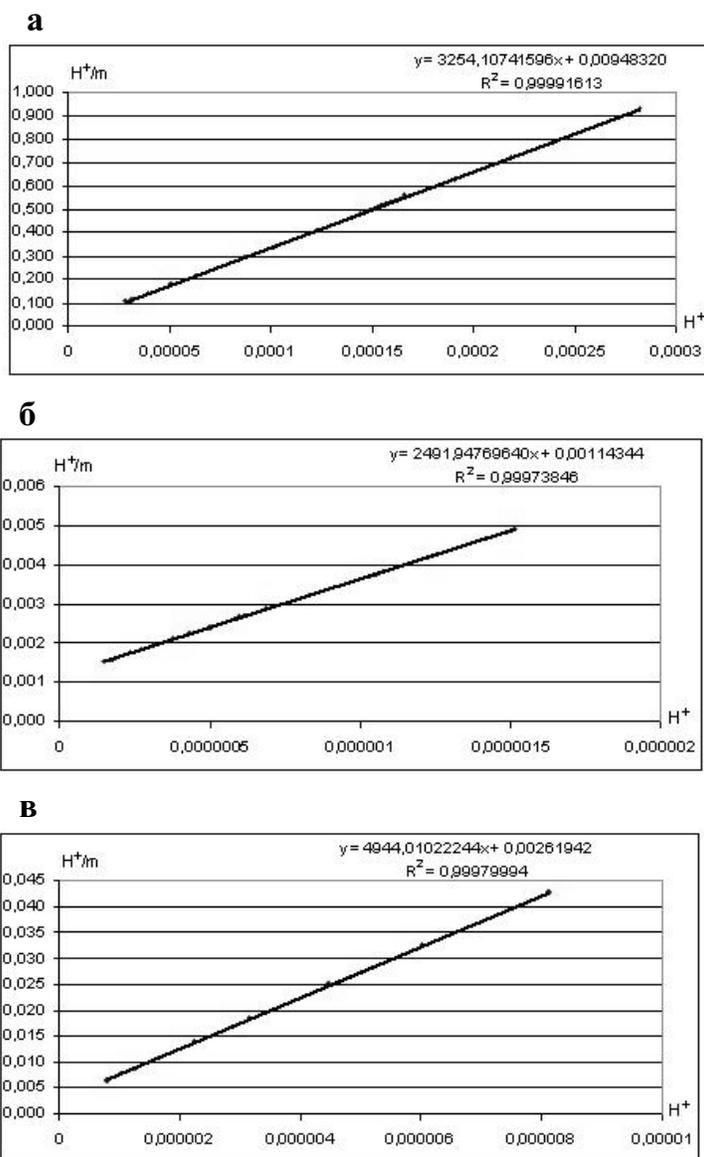


Рис. 1. Потенциметрические кривые титрования проб воды сильной кислотой для озер:  
а) Имадозеро; б) Вуонтеленъярви; в) Исо-Пуохьярви

Таблица 4

Расчетные параметры для природных образцов воды

Водный объект	pK	$C_{общ}$	$C_{соли}$	$C_{к-ты}$	$\beta_{Ван-Слайк}$	$\beta_0_{эксп}$	$\beta_1_{эксп}$
		ммоль-экв/л					
оз. Имадозеро	6,34	0,401	0,302	0,099	0,17	0,22	0,21
оз. Пряжинское	6,40	0,304	0,212	0,092	0,14	0,13	0,16
оз. Укшезеро	6,44	0,570	0,479	0,091	0,18	0,22	0,28
оз. Сямозеро	6,15	0,214	0,157	0,053	0,10	0,12	0,12
оз. Исо-Пуохьярви	6,28	0,202	0,077	0,125	0,11	0,09	0,07
оз. Суоярви	6,30	0,168	0,056	0,112	0,09	0,06	0,06
р. Шуя	6,22	0,197	0,058	0,139	0,10	0,07	0,06
оз. Лижменское	6,52	0,131	0,041	0,090	0,06	0,05	0,04
оз. Салонъярви	5,90	0,118	0,032	0,086	0,07	0,08	0,11
оз. Вуонтеленъярви	5,54	0,307	0,033	0,274	0,12	0,12	0,28



**Рис. 2. Зависимость  $\frac{[H^+]}{m}$  от  $[H^+]$  для воды озер:**

а) Иматозеро; б) Vuontelъярви; в) Iso-Puохъярви

Для щелочностных вод фактически  $S_{\text{общ}}$  равняется сумме щелочности и кислотности воды, а  $pK$  близко к  $pK$  угольной кислоты по первой ступени диссоциации. Концентрации соли соответствует щелочности воды, а содержание слабой кислоты – кислотности среды. Полученная закономерность для щелочностных вод согласуется с общим правилом: в первую очередь сильной кислотой титруются анионы более слабых кислот. В нашем случае таковыми являлись гидрокарбонаты, а не анионы гумусовых кислот. В таких растворах буферная емкость воды обусловлена карбонатной системой кислотноосновного равновесия. В случае кислых гумусных вод получаемая по расчету величина  $S_{\text{общ}}$  близка к кислотности воды, а концентрация соли слабой кислоты больше, чем щелочность, но значительно меньше содержания анионов гумусовых кислот. Расчетная величина  $pK$  больше, чем  $pK$  гумусовых кислот, но меньше угольной. В данном случае природную воду можно пред-

ставить как буферную двухкомпонентную систему, содержащую соль и кислоту в растворе, причем кислота имеет промежуточное значение  $pK$  между угольной и гумусовыми кислотами. Таким образом, используя метод потенциометрического титрования, можно установить, какой буферной системе отвечает природная вода, имеющая аналогичные с буферным раствором кривые титрования сильной кислотой.

Расчетные значения буферной емкости для щелочностных вод с невысокой цветностью меньше щелочности и ANC. Для высокогумусных вод  $\beta$  превышает щелочность, но меньше показателя ANC. Буферная емкость природных вод растет как с увеличением щелочности, так и гумусности воды. Для кислых гумусных вод существен вклад в буферную емкость свободных ионов водорода. Сравнение расчетного значения  $\beta$  по Ван-Слайку, полученного на основе обработки потенциометрических кривых титрования, с  $\beta_{\text{экср}}$ , устанавливаемой по тангенсу угла наклона касательной к кривым титрования «b–pH» на начальном их этапе ( $\beta_{0\text{экср}}$ ), показывает почти полное их соответствие.

Буферная емкость по Ван-Слайку для щелочностных вод озер Иматозеро, Пряжинское, Сямозеро и кислых гумусных вод озер Салонъярви, Вуонтеленъярви меньше, чем буферная емкость воды при изменении pH на единицу ( $\beta_{1\text{экср}}$ ), тогда как для низкощелочностных вод имеем обратную картину. В последнем случае низкая концентрация гидрокарбонатов в растворе приводит к быстрому иссяканию щелочного резерва воды при добавлении сильной кислоты.

В кислых гумусных водах повышенная устойчивость к закислению обусловлена их кислым характером. Для этих вод наблюдается существенный вклад второго слагаемого уравнения Ван-Слайка в буферную емкость. В то же время показатель ANC такую закономерность не отражает и в прямом смысле он не может быть показателем кислотонейтрализующей способности воды. Истинную картину устойчивости вод к закислению показывает буферная емкость, а не формальный показатель ANC. Исходя из полученных данных по буферной емкости, можно отметить, что наибольшую устойчивость к закислению имеют водные объекты с повышенной щелочностью и кислые гумусные воды, в то время как низкощелочностные водные объекты характеризуются слабой устойчивостью к закислению.

### Выводы

1. На основании теоретических и экспериментальных исследований установлено, что природную воду со сложным составом компонентов кислотноосновного равновесия можно представить двухкомпонентной буферной системой, содержащей соль и кислоту, которая имеет кривые титрования сильной кислотой, аналогичные с исходной водой.

2. Обработка данных по кривым титрования воды сильной кислотой позволяет вычислить концентрацию соли и кислоты в растворе, а также константу диссоциации слабой кислоты. По полученным параметрам возможно определение истинной буферной емкости воды по Ван-Слайку.

3. Установлено, что именно показатель буферной емкости отражает реальную устойчивость вод к закислению в отличие от широко используемого показателя кислотонейтрализующей способности воды.

### Литература

- Бейтс Р. Определение pH. Теория и практика. Л., 1968. 398 с.
- Моисеенко Т.И. Теоретические основы нормирования антропогенных нагрузок на водоемы субарктики. Апатиты, 1997. 261 с.
- Никаноров А.М., Лапин И.А. Оценка буферной емкости пресноводных экосистем к антропогенному закислению // Доклады Академии наук. 1990. Т. 314, № 6. С. 1507-1510.
- Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Л., 1977. 542 с.
- Корж В.Д. Геохимия элементного состава гидросферы. М., 1991, с. 243.
- Henriksen A., Kamari L., Posch M., Wilander A. Critical loads of acidity: Nordic surface waters // AMBIO, 1992. Vol. 21. P. 356-363.