Гумусовые кислоты и их миграционные формы в водах озер Восточного Забайкалья

Фёдоров И.А., Борзенко С.В., Таскина Л.В.

Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, Чита, Россия.

E-mail: fedorowia@gmail.com, svb_64@mail.ru, mila.taskina@mail.ru

АННОТАЦИЯ: В работе систематизированы и проанализированы результаты химического анализа вод озер Восточного Забайкалья. Установлены статистические взаимосвязи между найденными концентрациями гумусовых кислот и основными физико-химическими показателями среды. Определены основные миграционные формы гумусовых кислот путем термодинамических расчетов с использованием компьютерной программы MINTEQ. Между формами миграции и параметрами среды показаны определенные зависимости, которые обусловлены свойствами гумусовых кислот и их соединений с металлами, процессами минерализации и гумификации органических веществ, образования вторичных минералов, а также типами изученных вод.

Humic acids and their migration forms in the lakes waters of Eastern Transbaikalia

Fedorov I.A., Borzenko S.V., Taskina L.V.

Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS, Chita, Russia.

E-mail: fedorowia@gmail.com, svb_64@mail.ru, mila.taskina@mail.ru

ABSTRACT: The thesis introduces the systematized and analyzed results of waters quantitative chemical analysis taken from Eastern Transbaikalian lakes. Statistical relationship has been found between humic substances concentrations and the main environmental physico-chemical characteristics. The basic humic acids migration forms have been determined by thermodynamic calculations using the MINTEQ software package. It has been found the migration forms depend on the environmental characteristics. All the dependencies are related to the humic acids properties and their compounds with metals, to the organic substances mineralization and humification processes, to the secondary minerals formation, to the waters types in lakes considered as well.

ВВЕДЕНИЕ

В природных водах органическое вещество является очень сложной многокомпонентной системой, включающей в себя огромное число индивидуальных химических соединений [2]. Весьма распространенным геохимическим явлением является образование соединений металлов с органическим веществом природных вод [8]. Подавляющее количество органического вещества в природных водах представляют гуминовые (ГК) и фульвокислоты (ФК), которые в силу своего строения и свойств вступают в разного рода взаимодействия с металлами [10].

Для более объективного и всестороннего познания сущности миграционных процессов химических элементов немаловажным аспектом является установление форм миграции гумусовых кислот (ГФК) в водных объектах разных ландшафтно-климатических условий, поскольку актуальным остается вопрос прогнозирования их макролигандных свойств, а строение и функциональные особенности ГФК различного происхождения отличаются друг от друга [3]. Изучение форм миграций химических элементов термодинамическими расчетами с помощью компьютерных программ, основанных на современных моделях [9], с высоким уровнем достоверности позволяет моделировать геохи-

мические процессы с участием органического вещества, протекающие в гидросфере.

Основная цель работы – термодинамическими расчетами определить миграционные формы ГФК в водах озер Забайкалья и изучить их взаимосвязи с различными физико-химическими характеристиками.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В рамках исследования было изучено 91 озеро с общим количеством водных образцов равным 110. Изучаемые объекты по пространственному расположению относятся к Ингодинской, Онон-Борзинской, Торейской и Ивано-Арахлейской системам озер Восточного Забайкалья. Отбор проб и их химический анализ проводился общепринятыми методами [5]. Концентрация металлов в водах были установлены методами атомной и масс-спектрометрии. Титриметрическими методами CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- . Потенциометрически определялись pH, Eh, F⁻, NO_3^- ; фотометрически – Si, P, NO_2^- , NH_4^+ , S^{2-} , ХПК, ГК и ФК. Общее содержание органического углерода ($\text{C}_{\text{орг}}$) оценивалось по величине ХПК. Определение форм миграции гумусовых кислот осуществлялось для всех отобранных проб с помощью программного комплекса MINTEQ (версия 3.1) [7] с применением модели SHM [9].

При выполнении термодинамических расчетов учитывалось содержание основных ионов, ГК, ФК, некоторых микроэлементов (Fe, Mn, Al, P, Cd, Zn, Pb, Cu, Co, Ni, As, Sr, Ba, U, Th), а также концентрация Si , S^{2-} , величина pH и Eh системы.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты количественного химического анализа показали широкую вариабельность значений основных физико-химических характеристик в изученных озерах, которые сгруппированы на выделенные типы согласно работе [6]. Деление вод по величине общей минерализации показало, что среди объектов исследования встречаются пресные водоемы в количестве 31 с соленостью 0,083–0,938 г/л; остальные 79 – имели повышенную соленость: солоноватые воды (44) с минерализацией 1,02–9,97 г/л, соленые (30) – 10,1–49,0 г/л и рассольные (5) – 54,3–343,2 г/л.

В пресных водоемах величина водородного показателя варьирует в пределах 6,90–8,94 при среднем значении 7,77 ед. pH. Содержания основных катионов изменяются в пределах: Ca 9,06–53,1 мг/л; Mg 3,23–59,5 мг/л; Na 5,66–215,8 мг/л; K 0,35–16,6 мг/л. Анионы зафиксированы в следующих количествах: HCO_3^- 58,6–508,1 мг/л; SO_4^{2-} 1,0–162,9 мг/л; Cl^- 1,55–209,3 мг/л; F^- 0,12–7,74 мг/л. ГК – 0,02–0,64 мгС/л, ФК – 0,52–31,3 мгС/л.

Среди изученных вод с минерализацией более 1 г/л преобладают содовые озера с величиной $\text{pH} > 9$ в количестве 69. Значения водородного показателя в них колеблются в интервале от 9,0 до 9,93 при среднем 9,43 ед. pH. В катионном составе озера данного типа преобладает Na, содержания которого изменяются в пределах 224,4–124800 мг/л, а среднее значение по выборке составляет 7043 мг/л. Содержания остальных катионов, в сравнении с Na, невелики: Ca 2,72–182,1 мг/л; Mg 1,08–395,2 мг/л; K 3,7–1467 мг/л. Основные анионы в этом типе вод находятся в весьма значимых количествах: HCO_3^- 41,1–11041 мг/л; CO_3^{2-} 6,0–16140 мг/л; SO_4^{2-} 36,0–62340 мг/л; Cl^- 13,2–133740 мг/л. ГК варьируют от 0,03 до 13,8 мгС/л; ФК от 2,23 до 172,3 мгС/л.

Кроме того, среди объектов повышенной солености отмечаются озера с $\text{pH} < 9$ с преобладанием в анионном составе Cl^- (79,1–22334 мг/л) и SO_4^{2-} (80,0–7580 мг/л). Концентрации производных угольной кислоты в данных озерах по сравнению с Cl^- и SO_4^{2-} в несколько раз меньше: HCO_3^- 216,6–1696 мг/л; CO_3^{2-} 4,8–348,0 мг/л. В катионном составе доминирует Na: 313,4–13835 мг/л. Содержание остальных кати-

онов мало. Величина pH в них варьирует в интервале 7,60–8,99 при среднем значении 8,56. Содержание ГК 0,02–2,81 мгС/л, ФК 0,18–26,9 мгС/л. Следует отметить, что количество озера данного типа незначительно (10).

Содержания всех микроэлементов в рассматриваемых объектах изменяются в интервале значений нескольких математических порядков. Наиболее широкий интервал вариаций отмечен во всех типах озера для Al (0,002–8,58 мг/л), Fe (0,004–8,69 мг/л), Mn (0,0001–13,2 мг/л), Zn (0,0008–23,1 мг/л); в соленых озерах также широко варьируют концентрации As (0,59–6,34 мг/л) и U (0,00004–10,9 мг/л).

Количество биогенных элементов также изменяется в широком диапазоне, в частности, концентрации неорганических форм азота по всей выборке колеблется в широких пределах, например, для NO_3^- определен интервал 0,2–1237 мг/л, а для $\text{P}_{\text{общ}}$ 0,05–12,8 мг/л.

Величина ХПК в целом по выборке изменяется в интервале значений 9,5–4350 мгО/л, концентрация $\text{C}_{\text{орг}}$ 3,6–1631 мгС/л. Eh возрастает от –128 до 289 мВ.

Анализ поведения ГК и ФК в изучаемых объектах показывает, что их содержание имеет определенные статистические взаимосвязи от физико-химических параметров воды. Наблюдается тенденция роста их концентраций с увеличением pH, минерализации воды, концентрации CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} .

Кроме того, есть зависимости между концентрациями ГК и формами фосфора и азота. С фосфором значения коэффициента корреляции составляют 0,29 для ГК и 0,47 для ФК; для NO_3^- – 0,19 и 0,23, соответственно.

Рост концентраций с увеличением содержания $\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$, NO_3^- , SO_4^{2-} и $\text{P}_{\text{общ}}$ связан с тем, что химические элементы, входящие в состав данных анионов, являются неотъемлемой частью ГК, а они, в свою очередь, постоянно подвергаясь воздействию внешней среды, служат одним из источников этих элементов. В отношении зависимости содержаний от величины Eh системы видна противоположная картина – с ростом Eh концентрации ГК уменьшаются, что объясняется наиболее интенсивно протекающим в окислительных условиях среды процессом трансформации органических компонентов, который может свидетельствовать о переходе гумусового вещества в донные осадки и гумификации, или же о минерализации до неорганических веществ [4].

В результате проведенных термодинамических расчетов установлено, что ГК образуют соединения практически со всеми рассматриваемыми металлами, но основными формами их миграции являются анионные формы, молеку-

лярные формы, а также соединения с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} . Доминирующей по содержанию формой являются анионные формы. Мольные доли данных форм по средним оценкам возрастают в ряду: пресные озера → соленые озера с $\text{pH} < 9$ → соленые озера с $\text{pH} > 9$. Противоположная картина в данной последовательности наблюдается для молекулярных форм.

В меньших количествах присутствуют ГФК в формах соединений с Ca^{2+} и Mg^{2+} . Средние значения мольных долей для ассоциатов ГФК–Ca в указанном выше ряду озер уменьшаются. Применение модели SHM позволило установить наличие моодентатных и бидентатных комплексных соединений с металлами, однако для каждого элемента в отдельности их содержание в сравнении с остальными формами миграции органического вещества незначительно.

Полученные результаты термодинамических расчетов имеют статистические взаимосвязи с геохимическими параметрами среды. Так имеется очень сильная отрицательная корреляция между величиной pH и молекулярными формами ГФК. Преобладающая же анионная форма имеет тенденцию роста с увеличением pH (рис. 1 а).

Рис.1. Распределение некоторых миграционных форм гуминовых кислот относительно: а) pH ; б) минерализации; в) Eh озерных вод. (ГК – молекулярная форма; ГФК – анионная форма; ГФК–Ca – соединения с кальцием)

Это явление связано с хорошей растворимостью (для ГК) при более высоких значениях pH в связи с образованием растворимых гуматов с

одновалентными металлами, такими как Na, и, как следствие, уменьшением доли молекулярной формы ввиду роста степени диссоциации функциональных групп кислотного характера с увеличением pH [4].

Аналогично образование растворимых фульватов с Na приводит к уменьшению концентрации молекулярной формы ФК и увеличению их ионной формы.

В отношении соединений с кальцием для ГФК наблюдается сильная зависимость в сторону уменьшения концентраций с ростом pH , что можно связать с конкурирующим процессом образования хемогенного кальцита в щелочных водах [1]. Концентрации же ассоциатов ГФК с магнием не имеют явной взаимосвязи с данным физико-химическим параметром.

С ростом минерализации вод содовых озер, указанные соединения коррелируют по аналогии с pH (рис. 1, б). Эти зависимости также объясняются процессами образования солей ГФК и карбонатных комплексов со щелочными металлами, образованием вторичных минералов, т.к. в рассматриваемой выборке преобладают содовые озера с $\text{pH} > 9$.

В случае взаимосвязи концентраций всех форм миграции ГФК с ростом значений Eh системы по всей выборке в целом отмечаются обратные зависимости (рис. 1, в), поскольку увеличение Eh способствует гумификации в насыщенных водах карбонатами кальция и магния, а также связано с образованием труднорастворимых соединений этих металлов с ГФК [4], превращением ионных форм в молекулярные, и переходу их в донные осадки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные химические исследования показали широкую вариабельность содержаний компонентов, показателей и свойств изученных вод озер разных лимнических систем. Полученные данные по результатам термодинамических расчетов с применением MINTEQ показали, что ГФК образуют соединения практически со всеми металлами, которые были учтены в модели. Главными формами миграции ГФК в изученных водах оказались ионные и молекулярные формы, а также соединения с Ca^{2+} и Mg^{2+} . Также расчетами установлено образование моно- и бидентатных координационных соединений ГФК с металлами, количество которых с каждым элементом в отдельности незначительно по отношению к основным формам миграции ГФК.

Установленные положительные корреляционные зависимости между содержанием ГФК и такими показателями как pH , минерализация воды, содержание CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- ,

$R_{\text{общ}}$, говорят об их тесном взаимодействии и переходе органических веществ в неорганические, происходящие в биокосных системах. Отрицательная корреляция ГФК с ростом E_h вызвана благоприятными условиями для процесса трансформации органических компонентов, и свидетельствует о выводе ГФК из воды в донные осадки или об их минерализации до неорганических компонентов. Взаимосвязи, проявляемые между содержанием форм ГФК и физико-химическими показателями вод, обусловлены кислотными свойствами первых, свойствами

ми образуемых ими соединений с металлами, а также конкурентными процессами образования вторичных минералов, протекающих в системе, и генетическим сродством гумусового вещества.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-05-00104 А «Геохимия озер Восточного Забайкалья: гидрогеохимические условия формирования и их минеральные ресурсы»).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борзенко С.В., Фёдоров И.А. Основные формы миграции металлов в присутствии гуминовых веществ в содовых озерах Восточного Забайкалья // Известия Томск. политех. ун-та. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330. – № 3. – С. 18–27.
2. Компаниченко В.Н., Потурай В.А. Вариации состава органического вещества в водах Кульдурского геотермального месторождения (Дальний Восток России) // Тихоок. геол. – 2015. – Т. 34. – № 4. – С. 96–107.
3. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: дис. ... д-ра хим. наук. – М.: МГУ, 2000. – 359 с.
4. Попов А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование. – СПб.: СПбГУ, 2004. – 248 с.
5. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. – М.: Протектор, 2010. – 1008 с.
6. Borzenko S.V., Shvartsev S.L. Chemical composition of salt lakes in East Transbaikalia (Russia) // Appl. Geochem. – 2019. – Vol. 103. – P. 72–84.
7. Felmy A.R., Girvin D.C., Jenne E.A. MINTEQA – A computer program for calculating aqueous geochemical equilibria. – Athens, GA.: U.S. Environmental Protection Agency, 1984. – 98 p.
8. Gaillardet J., Viers J., Dupré B. Trace elements in river waters // Treatise on Geochem. – 2007. – Ch. 5.09. – P. 225–272.
9. Gustafsson J.P. Modeling the acid-base properties and metal complexation of humic substances with the Stockholm Humic Model // J. Colloid Interface Sci. – 2001. – Vol. 244. – Iss. 1. – P. 102–112.
10. Thurman E.M. Organic geochemistry of natural waters. – Dordrecht, The Netherlands: Martinus Nijhoff / Dr W. Junk Publ., 1985. – 489 p.