

© Т.А. КРЕМЛЕВА, А.С. КОНОНОВА

Тюменский государственный университет
kreml-ta@yandex.ru, alexandra_kononova92@rambler.ru

УДК 504.455

ОЦЕНКА БУФЕРНОЙ ЕМКОСТИ ВОД МАЛЫХ ОЗЕР ПУРОВСКОГО РАЙОНА*

ASSESSMENT OF THE BUFFER CAPACITY OF WATERS IN SMALL LAKES IN PUROVSKY REGION

АННОТАЦИЯ. Целью данной работы является определение устойчивости малых озер в отношении процессов закисления путем расчета буферной емкости вод. Понижение pH природных вод вызвано поступлением кислотообразующих оксидов серы и азота в атмосферу и в водоемы. Повышение кислотности водоемов имеет крайне негативные последствия, способствует выщелачиванию тяжелых металлов, изменяет ионный состав вод, снижает способность природных водоемов к самовосстановлению. Особенно уязвимыми в отношении процессов закисления являются низкоминерализованные воды малых озер северных регионов. В качестве критериев устойчивости природных вод используют показатель кислотонейтрализующей способности, содержание гидрокарбонатов, значение буферной емкости природных вод. Для расчета буферной емкости в данной работе использованы следующие показатели химического состава вод: водородный показатель (pH), содержание органических ($C_{орг}$) и минеральных ($C_{мин}$) форм углерода. Концентрации сопряженных форм компонентов природных кислотно-основных систем рассчитаны на основе представлений о кислотно-основном равновесии в растворах угольной кислоты и гумусовых кислот. Общая буферная емкость природных вод рассчитана как сумма гидрокарбонатной и гумусовой буферной емкости. В работе показано, что критическим значением буферной емкости является величина 15-20 мкэв/дм³. Для 9 озер Пуровского района (Ямало-Ненецкий автономный округ) рассчитаны значения буферной емкости. На основании полученных данных выявлены наиболее устойчивые и уязвимые к закислению водные объекты.

SUMMARY. The aim of this work is to determine the stability of small lakes concerning the processes of acidification by calculating the buffering capacity of natural water. The decrease of pH in natural waters is caused by the arrival of acidifying sulfur and nitrogen oxides in the atmosphere and in water. Acidification of reservoirs has extremely negative consequences, promotes admission of heavy metals, changes the ionic composition of water, and reduces the ability of natural waters to self-regeneration.

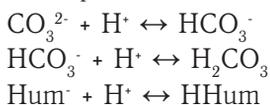
* Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (ГЗ 2-14, № Госрегистрации 01201460003).

The low-mineralized water of small lakes of the northern regions is particularly vulnerable to acidification processes. The criteria for stability of natural waters are the indicator of acid-neutralizing capacity, the level of hydrocarbons, and the value of the buffer capacity of natural waters. To calculate the buffer capacity in this paper we use the following indicators of the chemical composition of water: the pH value (pH), organic content (TOC) and inorganic (TIC) forms of carbon. Concentrations of conjugated forms of natural components of acid-base systems are calculated on the basis of representations of the acid-base equilibria in solutions of carbonic acid and humic acids. The total buffer capacity of natural waters is calculated as the sum of humic and hydrocarbonate buffer capacity. The paper shows that the critical value is the value of the buffer capacity of 15-20 $\mu\text{eq}/\text{dm}^3$. For 9 lakes of Purovsky region (Yamalo-Nenets Autonomous Okrug) buffer capacity is calculated. On the basis of these data we determine which reservoirs are the most stable and vulnerable to acidification.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА. Закисление, буферная емкость, кислотонейтрализующая способность, гидрокарбонаты, гумусовые кислоты.

KEY WORDS. Acidification, buffering capacity, acid neutralizing capacity, hydrogen carbonates, humic acid.

Введение. Буферная способность природных вод обусловлена наличием в них любых анионов слабых кислот, способных связывать поступающие в водоем протоны. Главными компонентами природных буферных систем являются карбонаты и гидрокарбонаты, а также анионы гумусовых кислот. При этом в системе имеют место следующие равновесия:



Смещение равновесия в этих системах происходит при изменении кислотности среды и зависит от природы кислоты. Угольная кислота имеет значения констант кислотности: $K_1 = 4.3 \cdot 10^{-7}$ ($\text{p}K_1 = 6.35$) и $K_2 = 4.7 \cdot 10^{-11}$ ($\text{p}K_2 = 10.3$) [1], для гумусовых кислот значение константы может изменяться в зависимости от их природы, но в любом случае это более сильные кислоты, чем угольная и $\text{p}K_{\text{HHum}}$, по литературным данным [2-4] варьирует в интервале 2.0-4. Для определения буферной емкости природных вод необходимо знать равновесные концентрации всех форм кислотно-основных компонентов природных систем при том значении pH, которое характерно для водной среды. Для расчета равновесных концентраций различных форм угольной и гумусовых кислот при известном значении pH можно использовать их мольные доли.

Материалы и методы

В работе использованы данные по химическому составу вод 9 озер Пуровского района ЯНАО. Озера расположены в лесотундровой зоне, находятся вдали от непосредственных источников техногенного загрязнения. Пробы были отобраны с поверхности озера (0-0.5 м) в период позднего осеннего охлаждения. Ионный состав вод определяли методом ионной хроматографии (ионный хроматограф фирмы DIONIX ICS-2100), содержание органических и минеральных форм углерода — методом элементного анализа (прибор Vario TOC, Elementar), водородный показатель — потенциометрическим методом со стеклянным электродом (иономер И-130.М). Полученные данные использовали для расчета равновесных концентраций основных компонентов кислотно-основных систем

природных вод. Буферную емкость рассчитывали по значениям равновесных концентраций сопряженных кислот и оснований.

Расчет буферной емкости

Равновесия в растворах кислот для разных значений рН принято описывать с помощью распределительных диаграмм, которые строят в координатах мольная доля различных форм кислоты — рН. На рис. 1 (а, б) представлены распределительные диаграммы для бензойной кислоты НА ($pK_a=4$), как аналога гумусовых кислот, и угольной кислоты (H_2CO_3).

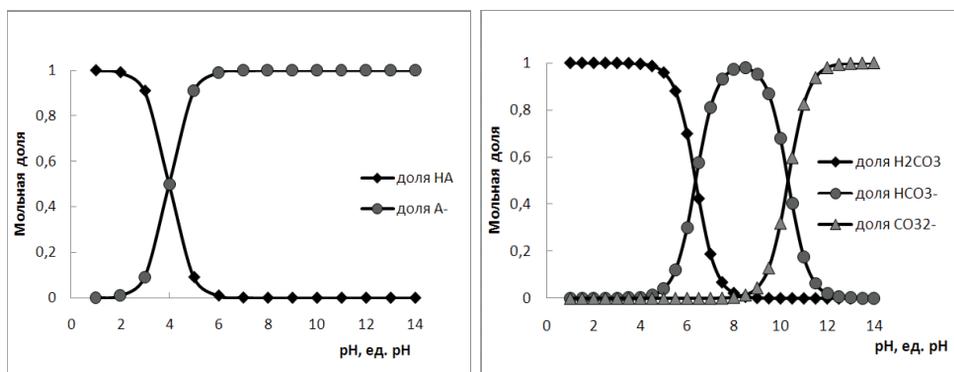


Рис. 1. Соотношение между рН и различными формами кислот: а) бензойная кислота; б) угольная кислота

Согласно этим диаграммам при значении рН 4.5 – 8.0 в водной среде присутствуют следующие формы компонентов буферных смесей: H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} . Содержанием карбонатов при таких значениях рН можно пренебречь и учитывать равновесие в растворе угольной кислоты только по первой ступени.

Как известно, способность буферного раствора поддерживать постоянное значение рН определяется его буферной емкостью. Она характеризуется количеством вещества (моль) сильной кислоты или сильного основания, которое требуется ввести в 1 л буферного раствора, чтобы изменить его рН на единицу. Рассчитать буферную емкость (π , моль/дм³) можно по формуле:

$$\pi = 2.3 \cdot \frac{C_{HA} \cdot C_{A^-}}{C_{HA} + C_{A^-}} \quad (1),$$

где: C_{HA} — концентрация сопряженной кислоты НА, моль/дм³;

C_{A^-} — концентрация сопряженного основания А⁻, моль/дм³ [5].

Буферная емкость зависит от природы компонентов буферной смеси, их концентраций и рН. Буферная емкость максимальна при значении рН, равном значению pK_a кислоты, при условии равенства концентраций кислоты и сопряженного основания и уменьшается при смещении равновесия как в кислую, так и в щелочную область.

Основные показатели, отвечающие за содержание гумусовых кислот и карбонатов (гидрокарбонатов) в природных водах: щелочность (Alk, ммоль/дм³), $C_{орг}$ (содержание органических форм углерода), $C_{мин}$ (содержание минеральных форм углерода). Щелочность определяют потенциометрическим титрованием

природной воды до заданного значения $pH = 4.5$. Содержание органических и минеральных форм углерода определяют методом элементного анализа.

Значение щелочности в основном характеризует содержание гидрокарбонатов. Вклад неорганических слабых кислот (кремниевой, борной, сероводородной, фосфорной и др.) незначителен. Однако анионы гумусовых кислот, в силу наличия функциональных групп разной природы (карбоксильные, гидроксильные и др.), могут титроваться за счет некоторых гидроксильных групп, проявляющих свойства слабых кислот. Согласно данным, приведенным в работе [4], увеличение щелочности за счет слабых органических кислот может составить 2-5%. Эти значения приведены для озер Европы и Северной Америки. В болотных, высокогумусных водах вполне возможно более высокое содержание этих компонентов и щелочность может иметь завышенное значение по сравнению с содержанием гидрокарбонатов. С другой стороны, при высокой кислотности вод значение pH природной воды может быть близким или равным 4.5, что обуславливает нулевую щелочность при значении $C_{мин}$, отличном от нуля.

Величины $C_{мин}$ и $C_{орг}$ определяют методом элементного анализа. По значению $C_{мин}$ можно определить содержание гидрокарбонатов в воде, по значению $C_{орг}$ — рассчитать содержание органического аниона, т.е. гумусовых кислот. Если содержание минеральных форм углерода ($C_{мин}$) выражено в $мг/дм^3$, то молярную концентрацию гидрокарбонатов можно рассчитать, поделив его на атомную массу углерода: $C(HCO_3^-) = C_{мин} / 12.01$, $ммоль/дм^3$. Полученная концентрация, в отличие от щелочности, определяется только содержанием гидрокарбонатов в растворе, на нее не оказывает влияние присутствие других слабых кислот, она отлична от нуля при нулевой щелочности, в водах с pH около 4.5.

По значению $C_{орг}$, согласно уравнению, приведенному в [6], можно рассчитать концентрацию органического аниона A^- , $мкэкв/дм^3$:

$$A^- = C_{орг} \cdot (4.7 - 6.87 \cdot \exp(-0.332 C_{орг})) \quad (2)$$

где $C_{орг}$ — содержание органического углерода, $мг/дм^3$.

Для оценки буферной емкости необходимо знать равновесные концентрации сопряженных форм компонентов буферных систем. Если известны общие концентрации гидрокарбонатов, анионов гумусовых кислот (A^- и есть Hum^-) и значение pH природных вод, то равновесные концентрации можно рассчитать через мольные доли соответствующих форм. Угольную кислоту при этом допустимо рассматривать как одноосновную, т.к. при значениях pH до 8 (рис. 1) участием карбонат-ионов в кислотно-основном равновесии можно пренебречь. Тогда формулы для расчета равновесных концентраций $[H_2CO_3]$ и $[HCO_3^-]$ можно представить следующим образом:

$$[H_2CO_3] = \alpha_{H_2CO_3} \cdot C(HCO_3^-), \quad (3)$$

$$[HCO_3^-] = \alpha_{HCO_3^-} \cdot C(HCO_3^-), \quad (4)$$

где: α — мольная доля сопряженной кислоты или основания; $C(HCO_3^-)$ — общая концентрация гидрокарбонат-ионов, $моль-экв/дм^3$.

Мольные доли $\alpha_{H_2CO_3}$ и $\alpha_{HCO_3^-}$ рассчитываются по формулам:

$$\alpha_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a} = \frac{10^{-\text{pH}}}{10^{-\text{pH}} + 4,3 \cdot 10^{-7}} \quad (5)$$

$$\alpha_{\text{HCO}_3^-} = \frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a} = \frac{4,3 \cdot 10^{-7}}{10^{-\text{pH}} + 4,3 \cdot 10^{-7}} \quad (6)$$

где $[\text{H}^+]$ — равновесная концентрация ионов водорода,

K_a — константа кислотности угольной кислоты по первой ступени [7].

Или $\alpha_{\text{HCO}_3^-} = (1 - \alpha_{\text{H}_2\text{CO}_3})$.

Тогда, подставив в уравнение (1) выражения (3) и (4), гидрокарбонатную буферную емкость кислотно-основной системы можно рассчитать с учетом равновесных концентраций кислоты и сопряженного основания:

$$\pi_{\text{HCO}_3^-} = 2,3 \cdot \frac{\alpha_{\text{H}_2\text{CO}_3} \cdot \alpha_{\text{HCO}_3^-} \cdot C(\text{HCO}_3^-)}{(\alpha_{\text{H}_2\text{CO}_3} + \alpha_{\text{HCO}_3^-})} \quad (7)$$

Значение $C(\text{HCO}_3^-)$ рассчитывается по значению $C_{\text{мин}}$.

Зная значение константы K_a для гумусовых кислот ($10^{-2} - 10^{-4}$), аналогично можно рассчитать мольные доли и буферную емкость и для гумусовых компонентов природных вод.

$$\pi_{\text{Hum}^-} = 2,3 \cdot \frac{\alpha_{\text{NHum}} \cdot \alpha_{\text{Hum}^-} \cdot C(\text{Hum}^-)}{(\alpha_{\text{NHum}} + \alpha_{\text{Hum}^-})} \quad (8)$$

Сложением двух величин (7) и (8) получим общую буферную емкость системы.

Данные для расчета буферной емкости вод озер

В работе для расчета гумусовой буферной емкости было использовано значение $K_a(\text{NHum}) = 10^{-4}$, приведенное в работах [8, 9] для гумидных озер Карелии. Необходимые для расчета данные по содержанию органических и минеральных форм углерода и значения pH вод озер приведены в табл. 1. Кроме этих данных, в табл. 1 приведены значения удельной электропроводности и цветности вод. Удельная электропроводность является косвенной характеристикой общего содержания ионов, а цветность вод в основном обусловлена содержанием веществ гумусовой природы.

Таблица 1

Значение pH, содержание органических и минеральных форм углерода, цветность и удельная электропроводность вод озер

№ озера	pH	$C_{\text{орг}}$	$C_{\text{мин}}$	Цветность	УЭП
	ед. pH	мг/дм ³		°Сг-Со	мкСм/см
1	5.66	7.39	2.40	28.9	11.1
2	6.28	9.41	0.48	40.5	12.7
3	5.99	9.14	0.84	47.1	12.8
4	6.08	9.94	0.60	50.9	10.1
5	6.40	6.31	1.68	42.1	17.0

Окончание табл. 1

6	6.30	7.49	1.56	41.8	15.0
7	5.31	17.3	0.24	136	12.0
8	4.90	15.3	0.12	77.4	10.7
9	5.36	11.4	0.36	67.3	7.3
Среднее значение	5.81	10.4	0.92	59.1	12.1
Медиана	5.99	9.40	0.60	47.1	12.0
Минимум	4.90	6.30	0.12	28.9	7.30
Максимум	6.40	17.3	2.40	136	17.0

Значения рН для всех водоемов меньше 6.5, низкая электропроводность указывает на низкую минерализацию, высокая цветность (более 60 °Сг-Со) — на наличие в воде гумусовых веществ. Такие водоемы являются потенциально уязвимыми по отношению к процессам закисления [10]. Кислотность таких водоемов обусловлена, во-первых, наличием в водах природных гумусовых кислот, которые проявляют двойственную природу: с одной стороны способствуют подкислению вод, с другой стороны — являются компонентами природных буферных систем. Кроме этого, подкисление природных вод может происходить вследствие образования CO_2 во внутриводоемных процессах или за счет атмосферного поступления кислотообразующих веществ. Расчет буферной емкости с учетом содержания гидрокарбонатов и органических веществ позволяет оценить вклад гумусовых кислот в общую буферную емкость вод.

Результаты расчета буферной емкости вод озер

Буферную емкость природных вод рассчитывали по формулам (7), (8). Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения гидрокарбонатной, гумусовой и общей буферной емкости вод

№ озера	$\varpi (\text{HCO}_3^-)$	$\varpi (\text{Hum}^-)$	$\varpi (\text{общ})$	доля $\varpi (\text{HCO}_3^-)$	доля $\varpi (\text{Hum}^-)$
	мкэкв/дм ³			%	
1	62.9	1.46	64.3	97.7	2.3
2	22.8	0.49	23.3	97.9	2.1
3	33.4	0.92	34.4	97.3	2.7
4	25.8	0.83	26.6	96.9	3.1
5	80.4	0.22	80.6	99.7	0.3
6	74.3	0.35	74.6	99.5	0.5
7	3.4	8.30	11.7	29	71
8	0.7	16.30	17.0	4.3	95.7
9	5.6	4.77	10.4	54	46
медиана	25.8	0.92	26.6	97.3	2.7

Для оценки степени уязвимости водоемов необходимо некое критическое значение, предел, ниже которого буферная емкость водоема утрачивает способность к эффективному связыванию кислотообразующих веществ. Критическое значение буферной емкости рассчитано на основании критического содержания гидрокарбонатов (50 мкэкв/дм^3), приведенного в работах [10,11] и значения рН, равного 5-5.5. Расчет показал, что критическое значение гидрокарбонатной буферной емкости для этих условий составляет величину 10-15 мкэкв/дм³.

По результатам оценки буферной емкости три озера из девяти обследованных можно отнести к категории высокоуязвимых в отношении закисления. Это озера 7 ($\sigma_{\text{общ}}=11.7$; рН=5.31; Цв=136), 8 ($\sigma_{\text{общ}}=17.0$; рН=4.90; Цв=77.4) и 9 ($\sigma_{\text{общ}}=10.4$; рН=5.36; Цв=67.3). В водах этих озер, по сравнению с остальными, самое высокое содержание органических форм углерода и значение цветности вод. В таких условиях возрастает доля гумусовой буферной емкости, для озера № 8 она достигает 96%. Буферная емкость системы максимальна при значении рН, равном значению pK_a слабой кислоты, компонента буферной системы. Для природных вод максимум гидрокарбонатной буферной емкости (при условии равенства концентрации) приходится на значение 6.35, гумусовой — на значение около 4.0 и меньше. Однако значение рН в природной воде около 4 — это очень высокая кислотность, при такой концентрации ионов водорода нарушаются многие природные равновесия, и способность гумусовой буферной системы поддерживать это значение рН примерно постоянным может негативно сказаться на общем состоянии экосистемы.

Заключение. Низкие значения рН, высокая цветность вод и высокое содержание органического углерода позволяют предположить, что основной причиной снижения рН для малых озер Пуровского района является поступление высокоцветных, подкисленных болотных вод, т.е. природное подкисление. Расчет и сравнение результатов по значению буферной емкости для малых озер позволили оценить и выявить наиболее уязвимые в отношении закисления водоемы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Изд. 4-е. М.: Химия, 1971. 456 с.
2. Потапова И.Ю., Лозовик П.А. Оценка устойчивости водных объектов Карелии к закислению по буферной емкости и кислотонейтрализующей способности // Водная среда Карелии: исследование, использование, охрана. М-лы II республиканской школы-конференции молодых ученых (20-21.02.2006). Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2006. С. 93-98.
3. Дину М.И. Влияние функциональных особенностей гумусовых веществ на формы нахождения металлов в природных водах. Тюмень: Изд-во ТюмГУ, 2012. 168 с.
4. Evans, C.D., Monteith, D.T., Reynolds, B., Clark, J.M. Buffering of recovery from acidification by organic acids // Sci. Total Environ. 404. 2008. Pp. 316-325.
5. Васильев В.П. Аналитическая химия: в 2 кн. Кн. 1: Титриметрические и гравиметрические методы анализа. М.: Дрофа, 2002. 368 с.
6. Oliver, B.G., Thurmann, E.M., Malcom, R.L. The Contribution of Humic Substances to the Acidity of Natural Waters // Geochim. Cosmochim. Acta. 1983. 47. Pp. 2031-2035.
7. Основы аналитической химии: в 2 кн. / Под ред. Ю.А. Золотова. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения. М.: Высшая школа, 2000. 351 с.

8. Лозовик П.А. Гидрохимические критерии состояния поверхностных вод гумидной зоны и их устойчивости к антропогенному воздействию: Автореф. дисс... д-ра хим. наук. М., 2006. 59 с.
9. Лозовик П.А. Устойчивость водных объектов к закислению в зависимости от их удельного водосбора на примере озер и рек бассейна р. Шуи (Онежской) // Водные ресурсы. 2006. Т. 33. № 2. С. 188-194.
10. Моисеенко Т.И., Гашкина Н.А. Формирование химического состава вод озер в условиях изменений окружающей среды. М: Наука, 2010. 268 с.
11. Nenonen, M. Report on acidification in the arctic countries: Man-made Acidification in a World of Natural Extremes // The State of the Arctic Environment. Rovaniemi, Finland. 1991. Pp. 7-81.

REFERENCES

1. Lurie, Yu.Yu. *Spravochnik po analiticheskoi khimii. Izd. 4-e* [A handbook of analytical chemistry. 4th ed.]. Moscow, 1971. 456 p. (in Russian).
2. Potapova, I.Yu., Lozovik, P.A. Assessment of the resistance of water bodies of Karelia to acidification according to buffer capacity and acid-neutralizing capacity [Otsenka ustoichivosti vodnykh ob'ektov Karelii k zakisleniiu po bufernoi emkosti i kislotoneitralizuiushchei sposobnosti]. (*Vodnaia sreda Karelii: issledovanie, ispol'zovanie, okhrana. M-ly II respublikanskoi shkoly-konferentsii molodykh uchenykh (20-21.02.2006)*) (Water environment of Karelia: research, industry, protection. Proceedings of the II Republican school-conference of young scientists (20-21.02.2006)). Petrozavodsk, 2006. Pp. 93-98. (in Russian).
3. Dinu, M.I. *Vliianie funktsional'nykh osobennostei gumusovykh veshchestv na formy nakhozhdeniia metallov v prirodnykh vodakh* [The influence of functional characteristics of humic substances on the deportment of metals in natural waters]. Tyumen, 2012. 168 p. (in Russian).
4. Evans, C.D., Monteith, D.T., Reynolds, B., Clark, J.M. Buffering of recovery from acidification by organic acids. *Sci. Total Environ.* 404. 2008. Pp. 316-325.
5. Vasiliev, V. P. *Analiticheskaiia khimiia: v 2 kn. Kn. 1: Titrimetricheskie i gravimetricheskie metody analiza* [Analytical chemistry: in 2 vols. Vol. 1: Titrimetric and gravimetric methods of analysis]. Moscow, 2002. 368 p. (in Russian).
6. Oliver, B.G., Thurmann, E.M., Malcom, R.L. The Contribution of Humic Substances to the Acidity of Natural Waters. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1983. 47. Pp. 2031-2035.
7. *Osnovy analiticheskoi khimii: v 2 kn. Kn. 1. Obshchie voprosy. Metody razdeleniia* [Fundamentals of analytical chemistry: in 2 vols. Vol. 1. General issues. Separation methods] / Ed. by Yu.A. Zolotov. Moscow, 2000. 351 p. (in Russian).
8. Lozovik, P.A. *Gidrokhimicheskie kriterii sostoiianiia poverkhnostnykh vod gumidnoi zony i ikh ustoichivosti k antropogennomu vozdeistviuu* (Avtoref. diss. dokt.) [Hydrochemical criteria of condition of surface water humid zone and their resistance to anthropogenic impact (Extended Abstract of Doct. Diss.)]. Moscow, 2006. 59 p. (in Russian).
9. Lozovik, P.A. Resistance of water reservoirs to acidification depending on their specific catch land, by the example of lakes and rivers of the basin of the river Shui (Onega). *Vodnye resursy — Water resources.* 2006. Vol. 33. № 2. Pp. 188-194. (in Russian).
10. Moiseenko, T.I., Gashkina, N.A. *Formirovanie khimicheskogo sostava vod ozer v usloviakh izmenenii okruzhaiushchei sred* [The formation of the chemical composition of lake waters in terms of environmental change]. Moscow, 2010. 268 p. (in Russian).
11. Nenonen, M. Report on acidification in the arctic countries: Man-made Acidification in a World of Natural Extremes / The State of the Arctic Environment. Rovaniemi, Finland. 1991. Pp. 7-81.

Авторы публикации

Кремлева Татьяна Анатольевна — доцент кафедры органической и экологической химии Института химии Тюменского государственного университета, кандидат химических наук

Кононова Александра Сергеевна — студентка Института химии Тюменского государственного университета

Authors of the publication

Tatyana A. Kremleva — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Organic and Ecological Chemistry, Institute of Chemistry, Tyumen State University

Alexandra S. Kononova — Student, Institute of Chemistry, Tyumen State University