

УДК 550.461:547-386:550.424.6

DOI: 10.15372/ChUR20202580

Гумусовые кислоты и их миграционные формы в водах озер Восточного Забайкалья

И. А. ФЁДОРОВ, Л. В. ТАСКИНА

*Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН,
Чита (Россия)**E-mail: fedorowia@gmail.com*

(Поступила 12.04.20, после доработки 28.08.20)

Аннотация

Систематизированы и проанализированы результаты количественного химического анализа вод озер Онон-Борзинской, Ингодинской, Торейской и Ивано-Арахлейской лимнических систем Восточного Забайкалья. В изученных водах определено содержание гумусовых кислот, которое изменяется в широком диапазоне. Установлены статистические взаимосвязи между найденными концентрациями гумусовых кислот и основными физико-химическими показателями среды. Увеличение концентраций гуминовых кислот и фульвокислот наблюдается с ростом значений рН, минерализации, химического потребления кислорода, содержания карбонат-, сульфат-, нитрат-ионов, натрия и общего фосфора, а уменьшение – с ростом окислительно-восстановительного потенциала (Eh). С учетом химического состава вод проведены термодинамические расчеты с использованием компьютерной программы MINTEQA, определены основные миграционные формы гумусовых кислот. Выявлено, что гуминовые и фульвокислоты в озерных водах присутствуют в основном в анионной и молекулярной формах, а также в форме соединений с ионами кальция и магния. Применение Stockholm Humic Model (SHM) при термодинамических расчетах позволило установить образование комплексов гумусовых кислот различной дентатности с другими металлами, однако для каждого элемента в отдельности их содержание в сравнении с остальными формами миграции органического вещества незначительно. Между формами миграции и параметрами среды показаны определенные зависимости. Молекулярные и анионные формы гумусовых кислот имеют разнонаправленные корреляции с минерализацией и рН. Увеличение Eh в системе приводит к обратным корреляциям с молекулярными и анионными формами в сравнении с рН и минерализацией. Отмечено, что все установленные зависимости находятся во взаимосвязи со свойствами гумусовых кислот и их соединений с металлами, процессами минерализации и гумификации органических веществ, образования вторичных минералов, а также с типами изученных вод.

Ключевые слова: озера, гумусовые кислоты, формы миграции, термодинамические расчеты

ВВЕДЕНИЕ

Органическое вещество очень широко распространено в природе и является неотъемлемой частью гидросферы и литосферы нашей планеты [1–6]. В природных водах органическое вещество представлено очень сложной многокомпонентной системой, включающей в себя огромное число индивидуальных химических соединений [7–10]. Образование соединений химических элементов с органическим веществом

природных вод – весьма распространенное и общепризнанное геохимическое явление, которое выступает одной из важнейших природных функций в регулировании миграционных потоков металлов. Данной области исследования посвящено множество работ отечественных и зарубежных ученых [11–16]. Подавляющее количество органического вещества в водных экосистемах представляют гуминовые вещества (ГВ), доля которых может достигать 90 % от общего содержания органического углеро-

да [12, 17, 18]. Данный класс соединений, в частности гумусовые кислоты (ГФК) – это гуминовые кислоты (ГК) и фульвокислоты (ФК), имеет особое значение в процессах образования совместных комплексов с металлами, поскольку ГК и ФК являются разнообразными и рандомизованными по структуре полифункциональными полиэлектролитами, что позволяет им образовывать коллоидные растворы и вступать в ионные, молекулярные, окислительно-восстановительные, сорбционные, а также координационные взаимодействия [15, 19–22].

Для более объективного и всестороннего исследования миграционных процессов химических элементов необходимо установить формы миграции ГФК в водных объектах разных ландшафтно-климатических условий, поскольку актуальным остается вопрос прогнозирования их макролигандных свойств, связанных со строением и функциональными особенностями ФК и ГК различного происхождения [20].

Термодинамические расчеты с помощью компьютерных программных комплексов, основанных на современных моделях [23, 24], с высоким уровнем достоверности позволяют определять формы миграции химических элементов и моделировать геохимические процессы с участием органического вещества гумусовой природы, протекающие в гидросфере.

В данной статье рассматривается поведение ФК и ГК в озерах разных лимнических систем территории Восточного Забайкалья в зависимости от химического состава воды.

Основная цель работы – с помощью термодинамических расчетов определить миграционные формы ГФК в водах озер Восточного Забайкалья и изучить их взаимосвязи с различными физико-химическими характеристиками.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

За период 2015–2019 гг. были отобраны пробы из 91 озера с общим количеством водных образцов, равным 110. Изучаемые объекты по пространственному расположению относятся к Ингодинской, Онон-Борзинской, Торейской [25] и Ивано-Арахлейской [26] системам озер Восточного Забайкалья.

Методы и методики химического исследования

Отбор проб осуществлялся с помощью пробоотборных устройств в специально подготов-

ленную тару согласно требованиям [27]. Химический анализ проводился общепринятыми методами в аттестованной лаборатории геоэкологии и гидрогеохимии Института природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН (Чита) по методикам, нормы погрешностей которых соответствуют стандарту [28]. Основные катионы вод были исследованы методами атомной спектроскопии: кальций, магний (атомно-абсорбционная спектроскопия в пламени); натрий, калий (пламенно-эмиссионная спектроскопия). Титриметрическими методами устанавливались значения перманганатной окисляемости вод и концентраций основных анионов: CO_3^{2-} и HCO_3^- (потенциометрическое титрование); SO_4^{2-} (титрование раствором BaCl_2 в присутствии металлоиндикатора нитхромазо), Cl^- (аргентометрия). При малых содержаниях SO_4^{2-} в изучаемых водах применялся турбидиметрический метод, а малые содержания Cl^- определяли меркуриметрическим титрованием. Потенциометрически устанавливали значения водородного показателя (рН), окислительно-восстановительного потенциала (Еh), концентраций F^- и NO_3^- . Содержание кремния, фосфора, NO_2^- , NH_4^+ , S^{2-} , а также химическое потребление кислорода (ХПК) определяли фотометрическими методами. Общее содержание органического углерода ($\text{C}_{\text{орг}}$) оценивалось по величине бихроматной окисляемости (ХПК) [29]. Концентрации ГК и ФК устанавливались отдельно из одной пробы по методике, изложенной в работе [29]. После предварительного концентрирования пробы для определения ГФК образцы обрабатывали пирофосфатом калия с целью отделения ГК от ФК и дальнейшего их фотометрического определения на двух длинах волн. Кроме того, для отобранных образцов определены концентрации микроэлементов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) в аккредитованном Аналитическом отделе Института геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН (Иркутск).

При изучении химического состава вод применялись следующие средства измерений: спектрофотометр атомно-абсорбционный SOLAAR M6 (Thermo Scientific, США), масс-спектрометр высокого разрешения с ионизацией в индуктивно связанной плазме ELEMENT 2 (Finnigan MAT, США), однолучевой спектрофотометр SPEKOL 1300 (Analytik Jena, Германия), анализатор жидкости “Эксперт 001-3-0.1” (ООО “Эконикс-Эксперт”, Россия).

Статистическая оценка приемлемости результатов, контроль их стабильности, а также

контроль процедур аналитических измерений и оценка их неопределенности проводились в соответствии с положениями международных нормативных документов [30, 31].

Методы и средства термодинамического исследования

Формы нахождения ГФК и возможность образования ими комплексных соединений с неорганическими компонентами вод исследовались для всех отобранных проб с помощью программного комплекса MINTEQA (версия 3.1) [32] с встроенной базой данных значений констант устойчивости комплексов металлов с органическим веществом гумусовой природы – Stockholm Humic Model (SHM) [33]. В данной модели используется дискретный подход и электростатическая субмодель, основанная на теории Штерна. Для моделирования связывания металлов ГФК в SHM заложены следующие параметры для расчетов: средний радиус молекул ГК (1.8 нм) и ФК (0.75 нм), емкость слоя Штерна (2 Ф/м²), плотность распределения функциональных групп в молекулах ГФК (1.2 ед/нм²) и константа равновесия накопления экранирующих противоионов (10^{0.8}). Согласно экспериментальным данным вычислены другие параметры [33]: молярная концентрация диссоциирующих по кислотному типу (карбоксильных и фенольных) функциональных групп (в моль/г) и константы их диссоциации; удельная поверхность молекул ГФК (в м²/г), исходя из предположений о геометрии растворенных и твердофазных молекул ГФК, их радиусов и плотности распределения функциональных групп; константы равновесия для моно- и бидентатной координации ионов металлов с ГФК; а также дополнительный параметр, отражающий долю ГФК, агрегированную в гелеобразные структуры – параметр гель-фракции (для твердофазных ГФК принят равным 1, для растворенных – 0.72).

Термодинамический программный комплекс MINTEQA с учетом заложенных в него констант реакций, внесенных данных о концентрациях компонентов и параметрах системы позволяет определять ионную силу раствора, коэффициенты активности и активности компонентов системы, их молярные соотношения, индексы насыщения вод по отношению к различным минералам и др.

При выполнении термодинамических расчетов принимались во внимание значения концентраций макрокомпонентов вод (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, CO₃²⁻, HCO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, F⁻, Si), некоторых

микроэлементов (Fe, Mn, Al, P, Cd, Zn, Pb, Cu, Co, Ni, As, Sr, Ba, U, Th), S²⁻, ГК, ФК, C_{орг}, а также величины pH и Eh системы. Соотношение активной части ГФК в процессах комплексобразования и C_{орг} определялось из найденных значений соответствующих концентраций. Расчеты были произведены для стандартных условий.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Количественный химический анализ

Результаты количественного химического анализа показали широкую вариабельность значений основных физико-химических характеристик вод в изученных озерах. В табл. 1 представлены статистические данные по результатам химического анализа озерных вод, которые сгруппированы на выделенные типы согласно [34]. Деление вод по величине общей минерализации показало, что среди объектов исследования встречается 31 пресный водоем с минерализацией 0.083–0.938 г/л; остальные 79 водных образцов имели повышенную соленость: солоноватые воды (44) с минерализацией 1.02–9.97 г/л, соленые (30) – 10.1–49.0 г/л, рассольные (5) – 54.3–343.2 г/л.

В пресных водоемах величина pH варьируется в интервале 6.90–8.94 при среднем значении 7.82. Содержание основных катионов изменяется в пределах, мг/л: Ca²⁺ 9.06–53.1 (среднее значение по выборке 26.6); Mg²⁺ 3.23–59.5 (13.3); Na⁺ 5.66–215.8 (51.2); K⁺ 0.35–16.6 (5.52). Анионы зафиксированы в следующих количествах, мг/л: HCO₃⁻ 58.6–508.1 (среднее 219.1); SO₄²⁻ 1.0–162.9 (25.9); Cl⁻ 1.55–209.3 (22.8); F⁻ 0.12–7.74 (1.13). Кроме того, для пяти пресных озер с pH вод более 8.3 установлено содержание CO₃²⁻ в интервале 6.0–39.0 мг/л (среднее 18.1 мг/л). В отношении ГВ в озерах данного типа были установлены следующие интервалы концентраций углерода в органическом веществе, мг С/л: для ГК 0.02–0.64 (среднее 0.22); для ФК 0.52–31.3 (5.74). При этом минимальные значения были определены для поверхностного слоя оз. Арей (pH 7.90, минерализация 0.19 г/л); максимальные – для оз. Солонцовое (pH 7.52, минерализация 0.11 г/л). Оба объекта принадлежат Ингодинской системе озер.

Среди изученных вод с минерализацией более 1 г/л преобладают содовые озера с pH > 9 в количестве 69. Значения водородного показателя в них колеблются в интервале 9.0–9.93 при

ТАБЛИЦА 1

Статистические данные по физико-химическим параметрам образцов озерных вод

Показатель	Тип вод		
	Пресные (n = 31)	Соленые, рН > 9 (n = 69)	Соленые, рН < 9 (n = 10)
рН	<u>6.90-8.94</u> 7.82	<u>9.00-9.93</u> 9.43	<u>7.60-8.99</u> 8.56
Еh, мВ	<u>(-90)-(+289)</u> 147.2	<u>(-128)-(+209)</u> 67.3	<u>64-125</u> 94.1
М, г/л	<u>0.083-0.938</u> 0.369	<u>1.02-343.2</u> 21.1	<u>1.68-37.7</u> 11.8
	мг О/л		
ПО	<u>2.42-37.2</u> 13.5	<u>4.16-460.6</u> 68.5	<u>5.25-65.5</u> 31.0
ХПК	<u>9.50-126</u> 41.7	<u>13.0-4350</u> 315.1	<u>17.0-182.6</u> 93.6
	мг С/л		
C _{орг}	<u>3.56-47.3</u> 15.7	<u>4.88-1631</u> 118.2	<u>6.38-68.5</u> 35.1
ГК	<u>0.02-0.64</u> 0.22	<u>0.03-13.8</u> 1.42	<u>0.02-2.81</u> 0.66
ФК	<u>0.52-31.3</u> 5.74	<u>2.23-172.3</u> 30.0	<u>0.18-26.9</u> 9.86
	мг/л		
CO ₂	<u>1.32-34.8^a</u> 7.99	-	22.7 ^б
CO ₃ ²⁻	<u>6.0-39.0^в</u> 18.1	<u>6.0-16 140</u> 1901	<u>4.8-348.0^г</u> 65.4
HCO ₃ ⁻	<u>58.6-508.1</u> 219.1	<u>41.1-11 041</u> 2334	<u>216.6-1696</u> 713.7
SO ₄ ²⁻	<u>1.0-162.9</u> 25.9	<u>36.0-62 340</u> 3330	<u>80.0-7580</u> 2004
Cl ⁻	<u>1.55-209.3</u> 22.8	<u>13.2-133 740</u> 6317	<u>79.1-22 334</u> 4807
F ⁻	<u>0.12-7.74</u> 1.13	<u>0.49-414.0</u> 22.5	<u>0.36-7.74</u> 2.60
Ca ²⁺	<u>9.06-53.1</u> 26.6	<u>2.72-182.1</u> 18.2	<u>5.0-109.3</u> 42.9
Mg ²⁺	<u>3.23-59.5</u> 13.3	<u>1.08-395.2</u> 61.0	<u>11.9-333.2</u> 100.8
Na ⁺	<u>5.66-215.8</u> 51.2	<u>224.4-124 800</u> 7043	<u>313.4-13 835</u> 4017
K ⁺	<u>0.35-16.6</u> 5.52	<u>3.7-1467</u> 110.3	<u>13.9-247.9</u> 68.8
NO ₃ ⁻	<u>0.20-9.60</u> 2.08	<u>0.75-1237</u> 65.4	<u>1.92-142.0</u> 43.7
NO ₂ ⁻	<u>0.01-0.44</u> 0.13	<u>0.01-19.1</u> 1.71	<u>0.01-4.27</u> 0.84
NH ₄ ⁺	<u>0.19-1.90</u> 0.80	<u>0.09-100.3</u> 3.27	<u>0.02-7.87</u> 1.97
Si	<u>0.49-9.05</u> 3.15	<u>0.50-15.7</u> 3.07	<u>0.97-17.8</u> 4.59
P _{общ}	<u>0.05-1.93</u> 0.18	<u>0.05-12.8</u> 2.14	<u>0.05-2.85</u> 0.83
S ²⁻	<u>0.06-0.40</u> 0.21	<u>0.03-223.0</u> 15.7	<u>0.05-278.5</u> 46.6
	мкг/л		
Al	<u>3.68-3109</u> 166.6	<u>2.32-8578</u> 537.8	<u>10.1-994.8</u> 190.6

ТАБЛИЦА 1 (Окончание)

Показатель	Тип вод		
	Пресные (n = 31)	Соленые, pH > 9 (n = 69)	Соленые, pH < 9 (n = 10)
Mn	<u>1.50-435.1</u> 45.5	<u>0.10-4049</u> 127.9	<u>0.94-789.9</u> 111.3
Fe	<u>16.4-2446</u> 390.2	<u>3.64-3661</u> 522.2	<u>11.2-983.3</u> 271.3
Co	<u>0.03-1.47</u> 0.28	<u>0.01-109.4</u> 4.45	<u>0.20-14.9</u> 2.52
Ni	<u>0.21-15.8</u> 6.12	<u>1.30-248.1</u> 27.6	<u>1.36-24.5</u> 10.7
Cu	<u>0.47-93.6</u> 26.4	<u>1.19-437.6</u> 54.5	<u>4.12-236.3</u> 52.7
Zn	<u>2.05-330.7</u> 59.2	<u>0.78-791.9</u> 79.9	<u>3.43-231.2</u> 76.0
As	<u>0.59-76.5</u> 11.2	<u>4.44-6337</u> 588.4	<u>11.3-843.5</u> 166.7
Sr	<u>117.7-900.1</u> 351.1	<u>47.2-9194</u> 811.5	<u>197.4-7222</u> 1736
Cd	<u>0.05-3.55</u> 0.68	<u>0.07-587.1</u> 12.2	<u>0.18-6.65</u> 2.20
Ba	<u>9.00-70.0</u> 30.2	<u>4.98-1773</u> 74.3	<u>22.0-221.0</u> 64.7
Pb	<u>0.11-44.9</u> 4.26	<u>0.09-165.1</u> 8.43	<u>0.23-13.7</u> 4.02
Th	<u>0.002-0.64</u> 0.05	<u>0.003-209.3</u> 4.88	<u>0.02-2.67</u> 0.37
U	<u>0.04-10.9</u> 1.56	<u>2.27-10 855</u> 503.3	<u>0.88-456.2</u> 82.1

Примечания. 1. n – число проб. 2. М – минерализация воды; ПО – перманганатная окисляемость воды. 3. В числителе – интервал значений, в знаменателе – среднее. 4. Прочерк – компонент отсутствует.

^a Выборка из 26 проб.

^b Значение показателя выше предела обнаружения установлено для одной пробы из всей выборки озер данного типа.

^в Выборка из 5 проб.

^г Выборка из 9 проб.

среднем 9.43. В катионном составе озер данного типа преобладает натрий (224.4–124 800 мг/л, среднее значение по выборке составляет 7043 мг/л). Содержание остальных катионов в сравнении с натрием невелико, мг/л: Ca²⁺ 2.72–182.1 (среднее 18.2); Mg²⁺ 1.08–395.2 (61.0); K⁺ 3.7–1467 (110.3). Основные анионы в этом типе вод находятся в значительных концентрациях, мг/л: HCO₃⁻ 41.1–11 041 (среднее значение 2334); CO₃²⁻ 6.0–16 140 (1901); SO₄²⁻ 36.0–62 340 (3330); Cl⁻ 13.2–133 740 (6317); напротив, содержание F⁻ в них несопоставимо мало – 0.49–414.0 мг/л (среднее 22.5 мг/л). Содержание ГВ в водах озер этого типа колеблется в интервале, мг С/л: ГК 0.03–13.8 (среднее 1.42); ФК 2.23–172.3 (30.0). Минимумы концентраций ГФК обнаружены для оз. Холво-Торум-1 (Онон-Борзинская система, pH 9.70, минерализация 5.80 г/л), а мак-

симумы – для оз. Гришкино (Торейская система, pH 9.59, минерализация 54.3 г/л).

Среди объектов повышенной солености отмечаются озера с pH < 9 с преобладающим содержанием в анионном составе Cl⁻ (79.1–22 334 мг/л, среднее значение 4807 мг/л) и SO₄²⁻ (80.0–7580 мг/л, среднее 2004 мг/л). Концентрации производных угольной кислоты в данных озерах по сравнению с Cl⁻ и SO₄²⁻ в несколько раз меньше: HCO₃⁻ 216.6–1696 мг/л (среднее 713.7 мг/л); CO₃²⁻ 4.8–348.0 мг/л (среднее 65.4 мг/л). В катионном составе, как и в содовых озерах, здесь доминирует Na⁺: 313.4–13 835 мг/л (среднее 4017 мг/л). Содержание остальных катионов мало (см. табл. 1). Для озер повышенной минерализации величина pH варьирует в интервале 7.60–8.99 при среднем значении 8.56. Концентрации ГФК в озерах данного типа изменяются

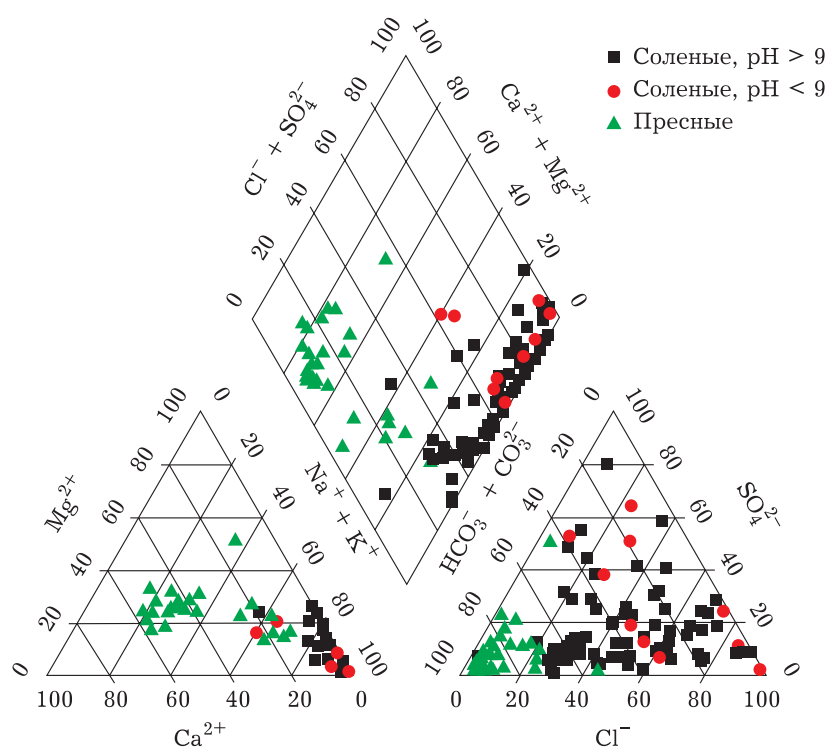


Рис. 1. Диаграмма Пайпера с нанесением результатов количественного химического анализа макрокомпонентного состава озер с типизацией вод (экв. %).

в следующих пределах, мг С/л: ГК 0.02–2.81 (средняя 0.66), ФК 0.18–26.9 (средняя 9.86). Минимальное содержание ГК было установлено для оз. Кункур (рН 8.80, минерализация 2.03 г/л), а минимум ФК – для оз. Горбунка (рН 8.49, минерализация 6.85 г/л). Оба озера относятся к Онон-Борзинской системе. Максимальные содержания ГК и ФК определены для оз. Барун-Шивертуй (рН 8.32, минерализация 16.9 г/л) Торейской системы озер. Следует отметить, что количество озер данного типа незначительно (10).

На рис. 1 в виде диаграммы Пайпера показано соотношение эквивалентного содержания (в экв. %) основных ионов с типизацией изученных вод.

Содержание всех микроэлементов в рассматриваемых объектах изменяется в интервале значений нескольких математических порядков [35]. Наиболее широкий диапазон значений отмечен для всех типов озер для алюминия, железа, марганца, цинка; кроме того, для соленых озер широко варьируются концентрации мышьяка и урана (см. табл. 1).

Концентрация биогенных элементов также колеблется в широком диапазоне. В частности, содержание неорганических форм азота по всей выборке из 110 проб определено в следующих пределах, мг/л: NO_3^- 0.2–1237, NO_2^- 0.005–19.1, NH_4^+ 0.02–100.3. Концентрация кремния изменя-

ется от 0.49 до 17.8 мг/л, и для трех выделенных типов озер эти значения сопоставимы (см. табл. 1). Содержание общего фосфора ($\text{P}_{\text{общ}}$) в водах варьируется от 0.05 до 12.8 мг/л. По средним оценкам, его содержание возрастает в ряду озер: пресные (0.18 мг/л) → соленые с рН < 9 (0.83 мг/л) → соленые с рН > 9 (2.14 мг/л).

Величина ХПК в целом по выборке колеблется в интервале 9.5–4350 мг О/л, концентрация $\text{C}_{\text{орг}}$ – от 3.6 до 1631 мг С/л. Окислительно-восстановительный потенциал Eh возрастает от –128 до 289 мВ.

Анализируя результаты статистических данных по химическому анализу ГВ и принимая во внимание три выделенных типа озер, можно заключить, что концентрации ГК и ФК, а также $\text{C}_{\text{орг}}$ по средним оценкам возрастают в ряду: пресные озера → соленые озера с рН < 9 → соленые озера с рН > 9 (см. табл. 1).

Анализ поведения ГФК в изучаемых объектах показывает, что их содержание имеет определенные статистические взаимосвязи с величинами других показателей и компонентов воды. На рис. 2, а изображена прямая зависимость концентраций ГК и ФК от величины ХПК вод, характеризующей общее содержание органического углерода [29]. Коэффициенты линейной корреляции Пирсона (r) между данными

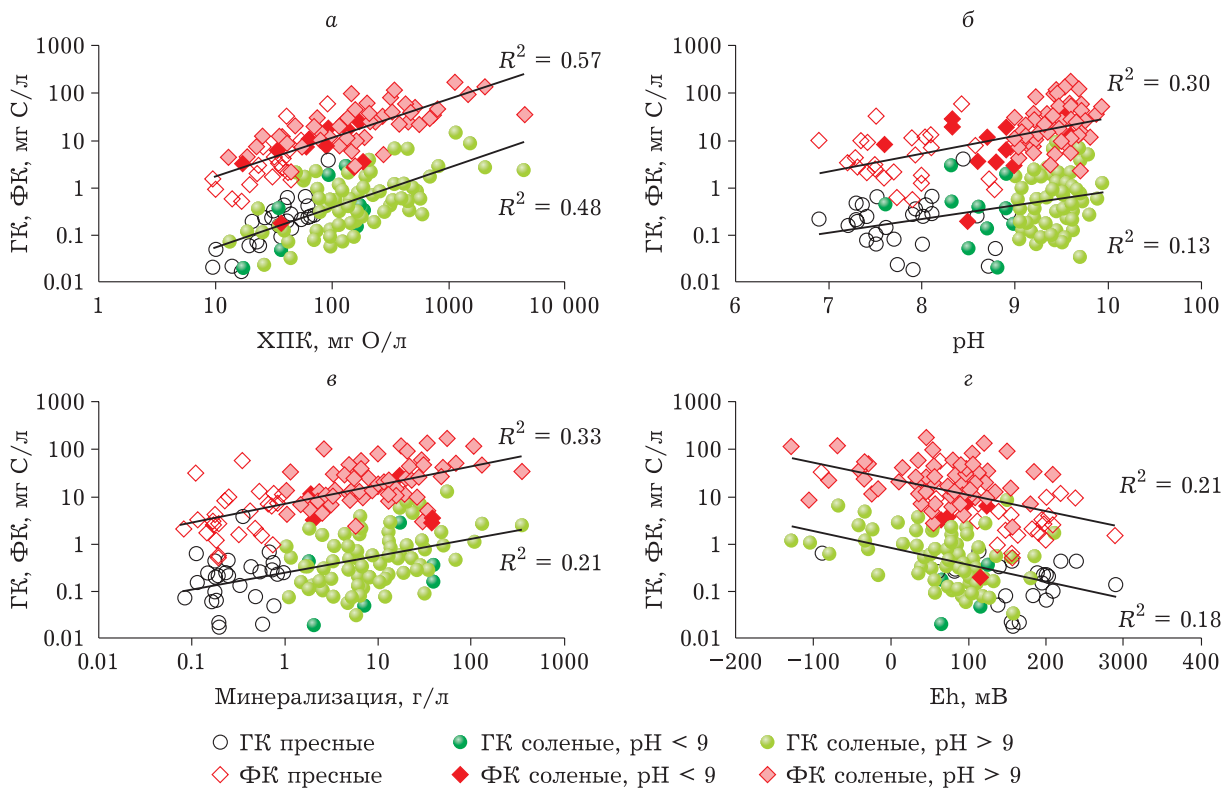


Рис. 2. Распределение содержания гумусовых кислот (ГК, ФК) в зависимости от физико-химических параметров озерных вод: а – химического потребления кислорода (ХПК); б – pH; в – минерализации; г – Eh. Здесь и на рис. 3, 4: R^2 – коэффициент детерминации.

компонентами и ХПК равны 0.39 и 0.45 соответственно. Также наблюдается тенденция роста концентраций ГФК с увеличением значений pH (см. рис. 2, б) и минерализации воды (см. рис. 2, в). Аналогично коррелирует количество ГК и ФК с концентрацией основных анионов: с суммарной концентрацией CO_3^{2-} и HCO_3^- (r равно 0.43 и 0.48 соответственно); с SO_4^{2-} (r равно 0.23 и 0.31 соответственно). Из катионов значимая корреляция наблюдается с натрием (r равно 0.20 и 0.26 соответственно).

Кроме того, выявлена зависимость между концентрациями ГФК и биогенных элементов, а именно фосфора и некоторых форм азота. С фосфором значения r для ГК и ФК составляют 0.29 и 0.47 соответственно; с NO_3^- – 0.19 и 0.23 соответственно.

Указанные зависимости обусловлены тесной взаимосвязью ГВ и неорганических соединений углерода, азота, серы, фосфора, поскольку все эти соединения – неотъемлемые компоненты биокосных систем. Рост концентраций ГФК с увеличением содержания ионных производных угольной кислоты, NO_3^- , SO_4^{2-} и общего фосфора связан с тем, что химические элементы, входящие в состав данных анионов, выступают также

и обязательными конституционными элементами ГВ [36]. В свою очередь ГВ, подвергаясь воздействию внешней среды и биодеструкции, служат одним из источников этих элементов [37].

Зависимость содержания ГФК от величины окислительно-восстановительного потенциала (Eh) системы носит противоположный характер – с ростом Eh концентрации ГК и ФК уменьшаются (см. рис. 2, г). Коэффициенты корреляции r для них принимают значения -0.25 и -0.33 соответственно. Уменьшение концентрации ГФК в воде объясняется наиболее интенсивно протекающим в окислительных условиях среды процессом трансформации органических компонентов, который может свидетельствовать о переходе ГВ в донные осадки и гумификации, или же о минерализации ГФК до неорганических веществ [5].

Термодинамические расчеты

В результате проведенных термодинамических расчетов с помощью программного комплекса MINTEQ установлено, что в заданных условиях ГФК образуют соединения практически со всеми рассматриваемыми металлами, но основные формы их миграции – анионные и мо-

лекулярные, а также соединения с ионами кальция и магния. В табл. 2 представлены статистические данные по результатам расчетов. Видно, что среди основных форм гумусовых кислот преобладают анионные, образующиеся в воде по принципу электролитической диссоциации ГФК: $RH \leftrightarrow R^- + H^+$

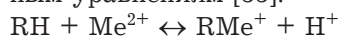
где RH – молекула ГФК; R^- – анион ГФК.

По средним оценкам, молярные доли данных форм возрастают в ряду: пресные озера → соленые озера с $pH < 9$ → соленые озера с $pH > 9$. Обратная картина в данной последовательности наблюдается для молекулярных форм.

В меньших количествах присутствуют ГФК в формах соединений с кальцием и магнием. Средние значения молярных долей ассоциатов ГФК–Ca (суммарно) в указанном выше ряду озер уменьшаются. Для всех соединений ГФК с магнием прослеживается несколько иная закономерность – концентрации комплексов растут в следующем порядке: пресные озера → соленые озера с $pH > 9$ → соленые озера с $pH < 9$.

Относительно строения координационных соединений органического вещества гумусового происхождения с металлами известно, что ГВ почв

образуют с поливалентными катионами хелатные комплексы [2, 36]. Строение же подобных соединений в природных водах в настоящее время до конца не изучено, но существует предположение, что это могут быть как хелатные образования, так и другие формы [18]. С применением модели SHM установлено наличие комплексных соединений разной дентатности с двух- и трехвалентными катионами. Образование монодентатных комплексов происходит по обобщенным уравнениям [33]:



Формирование бидентатных координационных соединений можно также представить в общем виде:



Результаты показали, что в изученных водах при заданных условиях монодентатные органические комплексы ГК образуются в количестве от 15 до 30 мол. % (по средним оценкам). Для ГК суммарное содержание всех монодентатных комплексов составляет 12–22 мол. %. В меньших количествах модель определяет наличие биден-

ТАБЛИЦА 2

Основные формы миграции гумусовых кислот в типизированных озерных водах (мол. %).
Статистические данные по MINTEQ

Обозначение формы	Форма миграции	Тип вод		
		Пресные	Соленые, $pH > 9$	Соленые, $pH < 9$
ГК	Молекулярная форма гуминовых кислот	<u>16.88–23.31</u> 21.22	<u>7.03–16.37</u> 11.28	<u>13.21–22.61</u> 17.92
ГК ⁻	Анионная форма гуминовых кислот	<u>42.39–49.26</u> 45.04	<u>45.07–89.85</u> 69.09	<u>46.69–66.55</u> 56.50
ГК–Ca	Соединения гуминовых кислот с ионами кальция	<u>9.46–27.47</u> 21.76	<u>0.21–17.62</u> 4.52	<u>2.14–21.17</u> 8.79
ГК–Mg	То же, с ионами магния	<u>4.16–20.49</u> 8.32	<u>0.06–24.12</u> 9.37	<u>6.64–18.34</u> 11.98
ГК(1)–Me	Монодентатные комплексы гуминовых кислот с ионами металлов суммарно	<u>27.62–32.05</u> 30.68	<u>0.22–30.83</u> 14.79	<u>15.47–29.22</u> 22.08
ГК(2)–Me	Бидентатные комплексы гуминовых кислот с ионами металлов суммарно	<u>0.37–7.43</u> 3.05	<u>0.38–13.06</u> 5.94	<u>2.02–9.23</u> 4.75
ФК	Молекулярная форма фульвокислот	<u>14.69–22.76</u> 20.11	<u>6.66–14.83</u> 10.25	<u>12.60–21.30</u> 16.26
ФК ⁻	Анионная форма фульвокислот	<u>51.38–58.42</u> 54.06	<u>49.35–90.82</u> 73.16	<u>51.70–70.69</u> 61.85
ФК–Ca	Соединения фульвокислот с ионами кальция	<u>7.33–20.53</u> 15.74	<u>0.17–12.78</u> 3.43	<u>1.98–17.88</u> 7.03
ФК–Mg	То же, с ионами магния	<u>3.16–16.13</u> 6.19	<u>0.30–23.30</u> 7.69	<u>5.07–15.90</u> 10.22
ФК(1)–Me	Монодентатные комплексы фульвокислот с ионами металлов суммарно	<u>19.69–24.38</u> 22.35	<u>0.15–26.68</u> 11.75	<u>11.39–24.81</u> 18.26
ФК(2)–Me	Бидентатные комплексы фульвокислот с ионами металлов суммарно	<u>0.48–8.58</u> 3.47	<u>0.06–14.38</u> 5.84	<u>2.19–9.11</u> 4.67

Примечание. В числителе указан интервал значений, в знаменателе – среднее значение.

татных комплексов. Средние значения их содержания для ГК и ФК сопоставимы (см. табл. 2).

Полученные результаты термодинамических расчетов имеют статистические взаимосвязи с геохимическими параметрами среды, что отражено в табл. 3 и на примере ГК показано на рис. 3. Так, наблюдается сильная отрицательная корреляция между величиной рН и содержанием молекулярных форм ГК. В случае анионных форм ГК отмечается тенденция роста с увеличением рН (см. рис. 3, а). Это явление объясняется хорошей растворимостью ГК при более высоких значениях рН в связи с образованием растворимых гуматов с одновалентными катионами, такими как Na^+ [36]. Уменьшение доли молекулярной формы обусловлено ростом степени диссоциации функциональных групп кислотного характера с увеличением рН [20]. Аналогично образование растворимых фульватов с катионами натрия приводит к уменьшению концентрации молекулярной формы ФК и увеличению их ионной формы.

Для соединений ГФК с катионами кальция отмечается уменьшение содержания таких ассоциатов с ростом величины рН (см. рис. 3, а), что можно связать с конкурирующим процессом образования хемогенного кальцита в щелочных водах [38]. Концентрации же ассоциатов ГФК с катионами магния не имеют явной взаимосвязи с данным физико-химическим параметром (см. табл. 3).

С ростом минерализации вод для указанных соединений наблюдаются аналогичные величинам рН корреляции (см. рис. 3, б), но корреляционная зависимость выражена слабее (см. табл. 3). Как и в предыдущем случае, эти зависимости объясняются процессами образования солей ГФК и карбонатных комплексов с катионами щелочных металлов, а также вторичных минералов, поскольку в рассматриваемой выборке преобладают соленые озера с рН > 9. Следует отметить, что зависимость комплексообразования ГФК с ионами магния от минерализации вод носит более выраженный отрицательный характер, чем от величины рН, так как процесс образования карбонатных минералов с участием магния происходит уже после образования кальцита, когда воды имеют более высокую соленость и щелочность [39].

При рассмотрении зависимостей содержания всех форм миграции ГФК от окислительно-восстановительного потенциала системы по всей выборке в целом наблюдаются корреляции, противоположные полученным для минерализации и рН (см. рис. 3, в и табл. 3), поскольку увеличение Eh способствует гумификации [2, 5]. Данные зависимости связаны с насыщенностью вод кальцием и магнием, образованием труднорастворимых соединений этих металлов с ГК [36], превращением ионных форм в молекулярные и переходу их в донные осадки. Идентичную картину для ассоциатов, которые образуют ФК,

ТАБЛИЦА 3

Коэффициенты линейной корреляции Пирсона (r) между основными формами миграции гумусовых кислот и некоторыми физико-химическими параметрами озерных вод

Обозначение формы	Форма миграции	рН	М	Eh
ГК	Молекулярная форма гуминовых кислот	-0.93	-0.37	0.52
ГК ⁻	Анионная форма гуминовых кислот	0.78	0.51	-0.56
ГК-Са	Соединения гуминовых кислот с ионами кальция	-0.87	-0.54	0.48
ГК-Mg	То же, с ионами магния	0.05	-0.29	0.22
ГК(1)-Me	Монодентатные комплексы гуминовых кислот с ионами металлов суммарно	-0.75	-0.50	0.56
ГК(2)-Me	Бидентатные комплексы гуминовых кислот с ионами металлов суммарно	0.41	-0.21	-0.02
ФК	Молекулярная форма фульвокислот	-0.95	-0.34	0.52
ФК ⁻	Анионная форма фульвокислот	0.77	0.49	-0.55
ФК-Са	Соединения фульвокислот с ионами кальция	-0.87	-0.54	0.49
ФК-Mg	То же, с ионами магния	0.08	-0.22	0.17
ФК(1)-Me	Монодентатные комплексы фульвокислот с ионами металлов суммарно	-0.68	-0.49	0.53
ФК(2)-Me	Бидентатные комплексы фульвокислот с ионами металлов суммарно	0.32	-0.22	0.05

Примечание. М – минерализация воды.

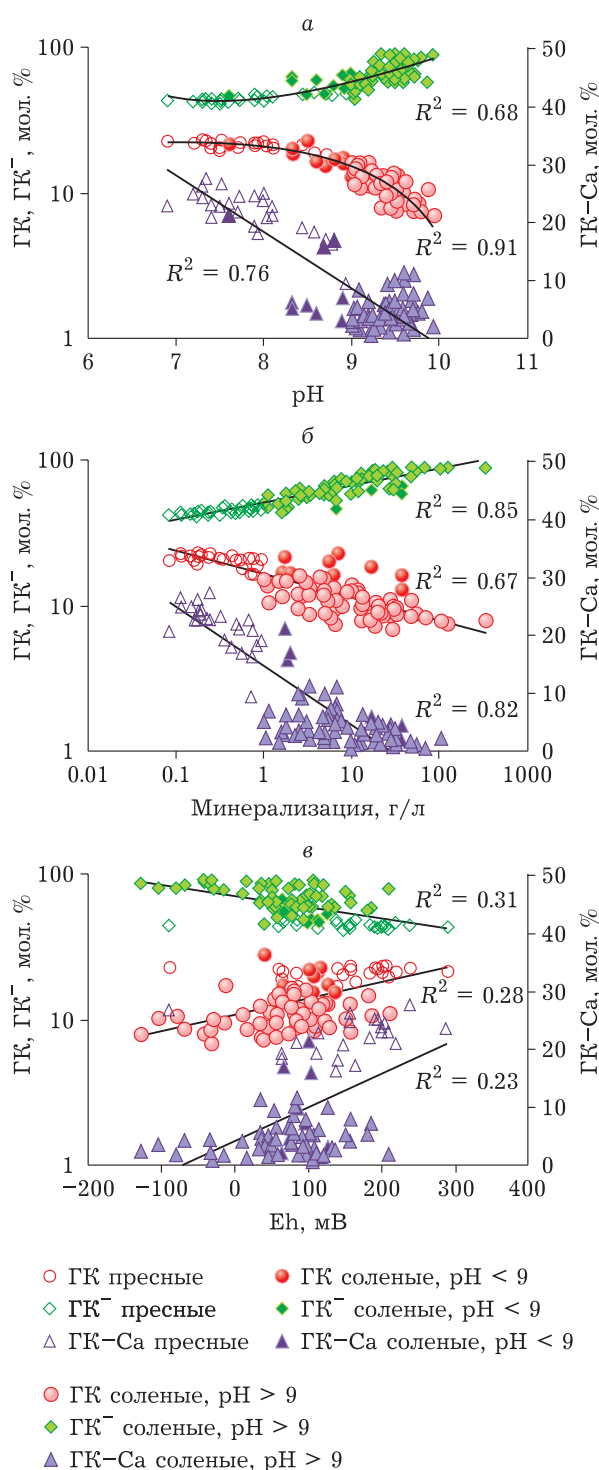


Рис. 3. Распределение некоторых миграционных форм гуминовых кислот в зависимости от физико-химических параметров озерных вод: а – pH; б – минерализации; в – Eh. Условные обозначения см. табл. 2, рис. 2.

растворимые во всем диапазоне pH, можно связать с генетическим сродством ГФК [40], а также с тем фактом, что ФК могут быть не только продуктами преобразования ГК, но и их предшественниками [37].

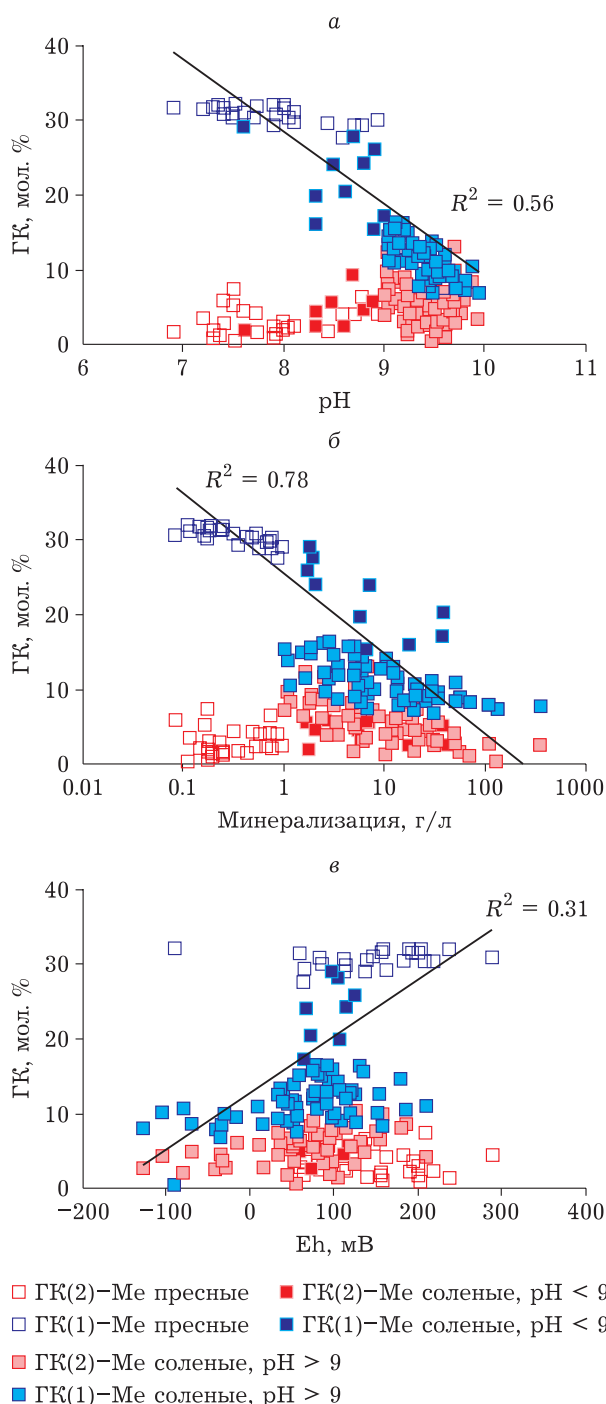


Рис. 4. Распределение моно- и бидентатных комплексов гуминовых кислот в зависимости от физико-химических параметров озерных вод: а – pH; б – минерализации; в – Eh. Условные обозначения см. табл. 2, рис. 2.

Ионные и донорно-акцепторные взаимодействия между химическими элементами и ГФК в водах сопутствуют друг другу, механизмы их весьма сложны и зависят не только от свойств металлов, но и от всего комплекса веществ в

целом, от их количественного содержания и структурных особенностей ГВ [15]. Поэтому молярные доли комплексных соединений ГФК разного строения, в свою очередь, находятся в определенных зависимостях от рН, Eh и минерализации вод (см. рис. 4). В частности, содержание монодентатных комплексов уменьшается с ростом рН и минерализации, а с ростом Eh, напротив, увеличивается. Влияние физико-химических параметров на процесс комплексообразования наглядно демонстрируется в соответствии с принятой типизацией вод на примере монодентатных соединений (см. рис. 4). Бидентатные комплексы имеют положительные, но менее выраженные корреляции с минерализацией и рН, а от Eh зависимости отсутствуют (см. табл. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные химические исследования показали широкую вариабельность содержаний компонентов, показателей и свойств изученных вод озер разных лимнических систем Восточного Забайкалья. Из рассмотренных объектов выделяются как пресные, так и соленые озера. По всей выборке преобладает количество соленых озер ($\text{pH} > 9$), а в ионном составе преобладают CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ . Интервал содержания ГК во всех исследуемых озерах составляет 0.01–13.8 мг С/л, а содержания ФК на порядок выше – 0.18–172.3 мг С/л.

Полученные данные по результатам термодинамических расчетов с применением MINTEQA 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 кальцием и магнием. 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 ГВ.

Установленные положительные корреляционные зависимости между содержанием ГФК и такими показателями, как рН, минерализация воды, содержания CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , $\text{P}_{\text{общ}}$ говорят об их тесном взаимодействии и переходе органических веществ в неорганические, происходящие в биокосных системах. Отрица-

тельная корреляция ГФК с ростом Eh вызвана благоприятными условиями для процесса трансформации органических компонентов и свидетельствует о выводе ГВ из воды в донные осадки или об их минерализации до неорганических компонентов. Взаимосвязи, установленные между содержанием основных форм ГФК и физико-химическими показателями вод, обусловлены кислотными свойствами первых, свойствами образуемых ими соединений с металлами, а также конкурентными процессами образования вторичных минералов, протекающими в системе, и генетическим сродством ГВ. Кроме того, ассоциаты ГФК с металлами определенного строения в различных типах вод могут присутствовать в разных концентрациях, что в очередной раз подтверждает зависимость образующихся комплексов от геохимических параметров среды.

Авторы благодарят д.г.-м.н. Борзенко С. В. за помощь и консультации в проведении исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-05-00104 “Геохимия озер Восточного Забайкалья: гидрогеохимические условия формирования и их минеральные ресурсы” и частично в рамках государственного задания по проекту IX.137.1.2 “Геохимия редких и редкоземельных элементов в природных и геотехногенных ландшафтах и гидрогеохимических системах”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Скопинцев Б. А. Органическое вещество в природных водах (водный гумус). / Тр. гос. океаногр. ин-та. Вып. 17 (29), Л.: Гидрометеиздат, 1950. 290 с.
- 2 Кононова М. М. Органическое вещество почвы. Его природа, свойства и методы изучения. М.: АН СССР, 1963. 314 с.
- 3 Семенов А. Д. Органические вещества в поверхностных водах Советского Союза: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Иркутск, 1971. 41 с.
- 4 Schnitzer M., Khan S. U. Humic Substances in the Environment. New York: Marcel Dekker, 1972. 327 p.
- 5 Александрова Л. Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. Л.: Наука, 1980. 286 с.
- 6 Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: МГУ, 1990. 325 с.
- 7 Романкевич Е. А., Ветров А. А., Пересыпкин В. И. Органическое вещество мирового океана // Геология и геофизика. 2009. Т. 50, № 4. С. 401–411.
- 8 Шварцев С. Л., Серебренникова О. В., Здвизжков М. А., Савичев О. Г., Наймушина О. С. Геохимия болотных вод нижней части бассейна Томи (юг Томской области) // Геохимия. 2012. № 4. С. 403–417.
- 9 Компаниченко В. Н., Потурай В. А. Вариации состава органического вещества в водах Кульдурского геотермального месторождения (Дальний Восток России) // Тихоокеан. геология. 2015. Т. 34, № 4. С. 96–107.

- 10 Плюснин А. М., Украинцев А. В., Чернявский М. К. Органическое вещество в углекислых минеральных водах Витимского плоскогорья и Восточного Саяна // Материалы 3-й Всерос. науч. конф. с междунар. участием "Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами", Чита, 20–25 августа 2018. С. 68–71.
- 11 Варшал Г. М., Кошечева И. Я., Сироткина И. С., Велюханова Т. К., Инцкирвели Л. Н., Замокина Н. С. Изучение органических веществ поверхностных вод и их взаимодействия с ионами металлов // Геохимия. 1979. № 4. С. 598–607.
- 12 Thurman E. M. Organic Geochemistry of Natural Waters. Dordrecht, The Netherlands: Martinus Nijhoff / Dr W. Junk Publ., 1985. 489 p.
- 13 Gaillardet J., Viers J., Dupré B. Trace elements in river waters, in: Treatise on Geochemistry, H. D. Holland, K. K. Turekian, J. L. Drever (Eds.) Vol. 5, Amsterdam: Elsevier Pergamon, 2004. P. 225–272.
- 14 Алексин Ю. В., Ильина С. М., Лапицкий С. А., Ситникова М. В. Результаты изучения совместной миграции микроэлементов и органического вещества в речном стоке бореальной зоны // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4: Геология. 2010. № 6. С. 49–55.
- 15 Дину М. И. Влияние функциональных особенностей гумусовых веществ на формы нахождения металлов в природных водах. Тюмень: ТюмГУ, 2012. 168 с.
- 16 Левшина С. И. Роль гумусовых кислот в миграции металлов в речных водах Приамурья // Водные ресурсы. 2015. Т. 42, № 6. С. 635–646.
- 17 Варшал Г. М. Формы миграции фульвокислот и металлов в природных водах: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М., 1994. 65 с.
- 18 Крайнов С. Р., Рыженко Б. Н., Швец В. М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. М.: ЦентрЛитНефтеГаз, 2012. 672 с.
- 19 Cook R. L., Langford C. H. A biogeopolymeric view of humic substances with application to paramagnetic metal effects on ¹³C NMR. // The Proc. of the 3d Humic Subs. Sem. "Understanding Humic Substances: Advanced Methods, Properties and Applications", Boston, 22–23 March, 1999 / E. A. Ghabbour, G. Davies (Eds.). London: The Royal Soc. of Chem., Cambridge, 1999. P. 31–48.
- 20 Перминова И. В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: Дис. ... д-ра хим. наук. М., 2000. 359 с.
- 21 Pourret O., Davranche M., Gruau G., Dia A. Organic complexation of rare earth elements in natural waters: Evaluating model calculations from ultrafiltration data // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2007. Vol. 71, Issue 11. P. 2718–2735.
- 22 Путилина В. С., Галицкая И. В., Юганова Т. И. Адсорбция тяжелых металлов почвами и горными породами. Характеристики сорбента, условия, параметры и механизмы адсорбции // Экология. Серия аналитических обзоров мировой литературы. 2009. № 90. С. 1–155.
- 23 Tipping E. Humic ion-binding model. VI: An improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances // Aquatic Geochemistry. 1998. No. 4. P. 3–48.
- 24 Kinniburgh D. G., Van Riemsdijk W. H., Koopal L. K., Borkovec M., Benedetti M. F., Avena M. J. Ion binding to natural organic matter: Competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency // Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 1999. Vol. 151. P.147–166.
- 25 Минеральные воды южной части Восточной Сибири. Т. 1. Гидрогеология минеральных вод и их народнохозяйственное значение / под общ. ред. В. Г. Ткачук, Н. И. Толстихина. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1961. С. 218–240.
- 26 Кожов М. М. Пресные воды Восточной Сибири (бассейн Байкала, Ангары, Витима, верхнего течения Лены и Нижней Тунгуски). Иркутск: Иркут. обл. гос. изд-во, 1950. С. 186–229.
- 27 ГОСТ 31861-2012. Вода. Общие требования к отбору проб. М.: Стандартинформ, 2013. 32 с.
- 28 ГОСТ 27384-2002. Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств. М.: Стандартинформ, 2010. 6 с.
- 29 Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. А. Д. Семенова. Л.: Гидрометеоздат, 1977. 541 с.
- 30 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Ч. 6. Использование значений точности на практике. М.: Стандартинформ, 2009. 42 с.
- 31 ГОСТ 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008. Неопределенность измерения. Ч. 3. Руководство по выражению неопределенности измерения. М.: Стандартинформ, 2018. 104 с.
- 32 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.
- 33 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, Issue 1. P. 102–112.
- 34 Borzenko S. V., Shvartsev S. L. Chemical composition of salt lakes in East Transbaikalia (Russia) // Appl. Geochem. 2019. Vol. 103, P. 72–84.
- 35 Борзенко С. В., Замана Л. В., Исупов В. П., Шацкая С. С. Уран, литий и мышьяк в соленых озерах Восточного Забайкалья // Химия уст. разв. 2017. Т. 25, № 5. С. 479–488.
- 36 Попов А. И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование. СПб.: СПбГУ, 2004. 248 с.
- 37 Тейт Р. Органическое вещество почвы: Биологические и экологические аспекты. М.: Мир, 1991. 400 с.
- 38 Борзенко С. В., Фёдоров И. А. Основные формы миграции металлов в присутствии гуминовых веществ в содовых озерах Восточного Забайкалья // Изв. Томск. политех. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2019. Т. 330, № 3. С. 18–27.
- 39 Борзенко С. В. Механизм и гидрогеохимические условия образования гейлоссита в озерах Доронинской группы (Восточное Забайкалье) // Геохимия. 2014. № 7. С. 667–672.
- 40 Пономарева В. В., Плотникова Т. А. Гумус и почвообразование (методы и результаты изучения). Л.: Наука, 1980. 222 с.