

## МЕТОДЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ В ИНТЕРПРЕТАЦИИ ДАННЫХ ХИМИЧЕСКИХ АНАЛИЗОВ ПРИРОДНЫХ ВОД. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

Р. И. Титов

Основная задача специалиста-гидрогеолога при интерпретации данных химических анализов — извлечь максимальное количество информации о составе и свойствах подземных вод. Широко применяемые в настоящее время методы интерпретации не учитывают в полной мере структуру и химизм природных вод. Данный «пробел» могут заполнить методы физической химии, позволяющие шире оценить структуру водных растворов. В статье освещены теоретические аспекты применения методов химической термодинамики для интерпретации данных химических анализов природных вод.

В настоящее время химические лаборатории анализируют стандартный набор компонентов химического состава природных вод. Традиционно также и деление этих компонентов на макро-, мезо- и микрокомпоненты. Соответственно выражена и форма представления химических анализов: 3 аниона ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) и 3 катиона ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ), компоненты азотной триады ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ), общее железо, окисляемость, органолептические свойства, pH и реже — Eh. Приводимые результаты анализов являются лишь упрощенной формой. В действительности, природные воды содержат большое количество комбинаций приводимых компонентов химсостава, образуя так называемые ионные пары, сольваты, комплексы, недиссоциированные или частично диссоциированные молекулы неорганических веществ.

С другой стороны — интерпретация полученных данных химических анализов. Самыми простыми являются методы сравнения (аналогии). При этом применяется та или иная классификация (по макрокомпонентному составу, по общей жесткости, кислотности, агрессивности и т.п.), способ графического отображения (графики и диаграммы распределения компонентов, общие и специальные гидрогеохимические карты). В данных методах значения концентраций проанализированных компонентов представляются «как есть», подвергаясь лишь пересчету в ту или иную форму выражения ( $\text{мг/дм}^3$ ,  $\text{мг-экв/дм}^3$ ,  $\text{\% -экв}$  и прочие). Другой группой методов интерпретации данных являются методы математической статистики. При своей известной эффективности данные методы

часто не учитывают физико-химические свойства компонентов, составляющих природный раствор и неинформативны при решении некоторых прикладных геохимических задач.

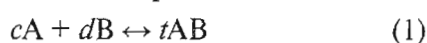
Одним из перспективных направлений является физико-химический анализ, благодаря которому можно оценить содержания различных форм анализируемых компонентов химсостава природных вод. В химии до сих пор актуальны проблемы равновесия компонентов внутри различного рода термодинамических систем (газов, растворов, расплавов). В геологической практике методы физической химии также нашли свое применение. Используя данные химической термодинамики, геологи оценивают равновесные концентрации химических элементов в расплавах горных пород и гидротермальных растворах. Данные расчеты, как правило, ориентированы на системы с высокими температурой и давлением. В настоящее время существует ограниченное количество данных по термодинамическому анализу природных водных систем (подземных и поверхностных вод). Эти данные разрознены, нет единой схемы анализа и интерпретации.

Для оценки равновесных концентраций компонентов растворов используются прямые измерения активности ионов и теоретические вычисления. Последние опираются на закон сохранения масс в термодинамически закрытых равновесных системах. Результатом таких вычислений является расширенная матрица концентраций различных форм неорганических компонентов природных вод, которые позволяют шире оценивать химизм природных растворов при решении ряда прикладных задач. Ниже

описана схема и некоторые теоретические основы получения такого рода данных.

### КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ

Любое равновесное состояние между компонентами раствора характеризуется равными скоростями прямой и обратной реакций. Отношение концентраций реагентов и продуктов реакции характеризуется постоянной величиной для каждой реакции. Эта константа определяется отношением концентраций продуктов реакции на концентрацию исходных реагирующих веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов. В общем виде реакция



характеризуется константой

$$K_p = ([A]^c [B]^d) / [AB]^t, \quad (2)$$

где АВ — продукт реакции компонентов раствора А и В;  $c$ ,  $d$  и  $t$  — стехиометрические коэффициенты, а символы компонентов реакции, помещенные в квадратные скобки — молярные концентрации. Эти уравнения являются выражением закона действующих масс. Сходным образом определяются константы нестойкости комплексных соединений, кислот, оснований, произведения растворимости малорастворимых солей. Эти константы равновесия являются функциями от температуры, давления и зависят также от природы вещества. Для удобства сравнения принято определять эти константы для каждой реакции в стандартных условиях. Обычно это давление 1 атм и температура 20 или 25 °С. Значения констант равновесия, в этом случае определяется из уравнения Гиббса. Кроме того, значения некоторых термодинамических констант имеются в справочной литературе [4].

### КОНЦЕНТРАЦИЯ И АКТИВНОСТЬ, ИОННАЯ СИЛА

Закон действующих масс справедлив для растворов, близких к идеальному, т.е. в случае бесконечно малых концентраций. В реальных водных растворах наблюдается отклонение от закона действующих масс, обусловленное взаимодействием растворенных компонентов с растворителем и между собой, а также природой самих ионов и их зарядами. Для соблюдения равенства (2) вместо концентрации используется величина, названная активностью. Активность  $a$  связана с концентрацией  $m$  через коэффициент активности  $f$ :

$$a = f \cdot m. \quad (3)$$

Значение коэффициента активности для каждого иона индивидуально. На практике для определения коэффициентов активности применяют среднесолевым метод и уравнение Дебая—Хюккеля. В этих методах используют понятие ионной силы как меры интенсивности электрического поля, создаваемого ионами раствора. Ионная сила  $I$  определяется по формуле:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2, \quad (4)$$

где  $m_i$  — концентрация иона и  $z$  — заряд иона  $i$  в растворе. Коэффициент активности по уравнению Дебая—Хюккеля определяется следующим образом:

$$-\lg f_i = \frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + a_i B \sqrt{I}}, \quad (5)$$

где параметры  $z$  и  $I$  определены по уравнению (4); А и В характеристические константы воды при данной температуре и давлении; коэффициент при константе В зависит от «эффективного диаметра» данного иона в растворе, определяется преимущественно экспериментально. Среднесолевым методом определения величины  $f$  наиболее универсален. Анализируя данные рисунка, констатируем небольшую разницу в результатах определения коэффициента активности посредством среднесолевого метода и метода Дебая—Хюккеля в интервале низких концентраций раствора. Последнее позволяет уверенно применять среднесолевым метод и уравнение (5) для пресных и ультрапресных природных вод [1, 2].

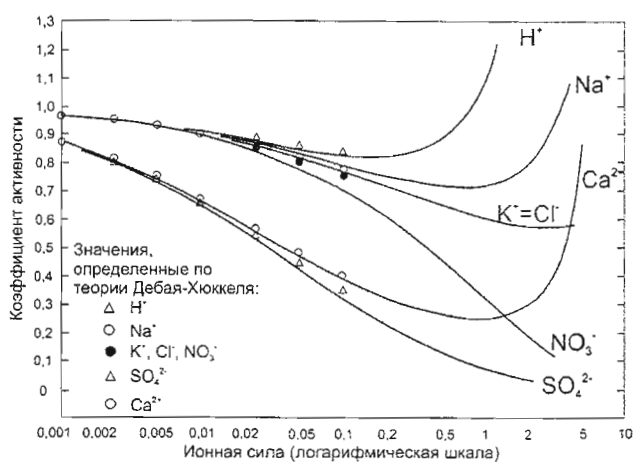


Рис. Зависимость коэффициента активности отдельных ионов от ионной силы, определенной среднесолевым методом и по уравнению Дебая—Хюккеля [2]

## ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ (Eh)

Окислительно-восстановительный потенциал (Eh) является выражением свободной энергии Гиббса в вольтах для реакции, протекающей закрыто в электролитической ячейке между электродом сравнения, измерительным электродом и изучаемой средой. При неизменных давлении и температуре Eh определяется отношением окисленных и восстановленных компонентов раствора (уравнение Нернста). Данная зависимость может быть дополнительным уравнением в системе пересчета форм компонентов химического состава воды [1, 2, 5].

### СХЕМА РАСЧЕТА

Прежде чем указать последовательность вычислений равновесных концентраций форм нахождения компонентов химсостава природных вод, необходимо определиться с условиями для которых будет применяться данный расчет. Следует отметить, что для каждого химического анализа нужен индивидуальный подход, так как могут отличаться не только условия пробоотбора и залегания вод, но и сами способы анализа раствора. Однако, если предположить, что все химические анализы проводились по единой схеме, то можно выделить несколько направлений в проведении расчетов соответствующих условиям залегания природных вод:

1. Раствор «в чистом виде». Гомогенная система, содержащая растворенные компоненты. Нет взаимодействия с минеральным веществом и газовой фазой.
2. Система вода — горная порода. Нет связи с атмосферным воздухом.
3. Система атмосферный воздух — вода — горная порода.

Первая категория условий является идеальной, а по схеме расчета — наиболее простой, поскольку допускает некоторые приближения, упрощающие калькуляцию. Компоненты раствора находятся в равновесии сами с собой внутри гомогенной системы. Схема расчета применима для лабораторных растворов, а в природе — для водной толщи крупных морей или озер, имеющих мощную водную толщу.

Вторая категория соответствует подземным водам, не имеющим свободной поверхности и находящимся в термодинамическом равновесии с горными породами. В данном случае схема расчета должна учитывать как состав пород, так

и их физико-механические свойства (трещиноватость, пористость, фильтрационные показатели). Помимо объемных реакций, здесь будут иметь место реакции на границе раздела фаз. Расчеты будут учитывать физико-химическое равновесие между водным раствором и минеральным веществом.

Наиболее сложной является схема расчета концентраций форм компонентов химсостава в последнем из приведенных случаев. Третьей категории соответствуют условия природных вод озер, рек и подземных вод со свободной поверхностью. Этот случай предполагает учет состояния газовой фазы, а именно — парциальных давлений газовых компонентов ( $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$  и прочие). В двух последних случаях помимо объемных реакций будут иметь место реакции на границе раздела фаз: атмосфера—вода, вода — горная порода. Зачастую специалистам, занимающимся природными водами, приходится иметь дело с анализами, не отображающими газовый состав. Поэтому, при обсчете и интерпретации данных с использованием законов физической химии приходится прибегать к различного рода допущениям. Последние позволяют частично решить поставленные задачи без данных о парциальных давлениях газов, содержащихся в природных растворах.

Поскольку практика изучения активностей ионов в воде *in situ* из-за своей технической сложности не распространена, а химикам-аналитикам приходится иметь дело с пробами воды, «оторванными» от взаимодействия с горными породами или естественной газовой средой, автор считает оправданным применение идеальной схемы расчета компонентов (первая категория условий) для всех водных анализов как первый этап интерпретации.

В общих чертах схема расчетов будет следующей. Имея данные химического анализа природной воды, необходимо выделить компоненты непосредственно анализируемые химиками. Кроме того, для расчетов обязательно наличие данных по pH и Eh. Первым шагом необходимо вычислить активности ионов известной концентрации. Для этого следует определить значение ионной силы раствора по уравнению (4), а затем, полагаясь на справочные данные или формулу (5), определить для каждого иона коэффициент активности. Активность находится по уравнению (3). Активность ионов водорода  $[H^+]$  находится из определения величины pH раствора:

$pH = -\lg[H^+]$ . Активность анионов  $[OH^-]$  вычисляется из определения ионного произведения воды:  $1 \cdot 10^{-14} = [H^+] \cdot [OH^-]$ .

Следующим этапом вычислений является нахождение концентраций различных форм, которые существуют в равновесии с известными нам анионами и катионами. Следует определить содержание ионных пар и комплексов ионов, используя константы диссоциации и константы нестойкости (комплексные соединения). В общем случае, эти вычисления известны в работах по изучению структуры и состава морской воды [2].

Если поставлена задача произвести расчеты растворенных форм с учетом равновесия водного раствора с твердой фазой водоносной толщи, необходимо знать состав вмещающих пород и фильтрационные свойства. Данные по окислительно-восстановительному потенциалу в этом случае необходимо учитывать для компонентов, которые имеют различную растворимость и миграционную способность в различных степенях окисления.

Структура природного раствора, находящегося в непосредственном контакте с газовой фазой, требует знания равновесных парциальных давлений газов. Следует подчеркнуть, что каждый последующий этап вычислений требует введения новых уравнений в систему, описывающую равновесную модель природной воды. В этом случае решение системы данных уравнений требует дополнительное количество данных (концентрации компонентов).

Результаты расчетов представляют собой развернутую таблицу концентраций химических компонентов и их форм (ионов, ионных пар, комплексных ионов и нейтральных соединений), растворенных в природной воде. Модель морской воды, например, подразумевает вычисление концентраций (активностей) компонентов, указанных в таблице.

## ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Применение методов физической химии к анализу структуры природных растворов сопряжено с целым рядом трудностей. Основной проблемой является правильность и точность определения коэффициентов активности компонентов состава водных растворов. Описанные выше методы определения коэффициентов активности являются приближенными или достоверными на определенных интервалах различных параметров (температура, давление, концентрация и проч.). Наиболее точные данные по активности ионов дают непосредственные измерения ионоселективными электродами. Качество и методы химических анализов также вносят свои коррективы.

В схеме расчета имеется ряд допущений: ионная сила рассчитывается лишь для тех компонентов, присутствие которых в растворе определено; не учитываются органические вещества (не достаточно изучены), коллоидная форма вещества, а также элементы, участвующие в ионном обмене. Несмотря на эти недостатки, данную схему расчета эффективно можно использовать при оценке поведений в растворе таких элементов как марганец, железо, стронций, уран [3], а также при анализе форм нахождения некоторых мезо- и микрокомпонентов природных вод. За рубежом подобные методы интерпретации давно применяются в геологической, гидрогеологической и геоэкологической практике. Существуют компьютерные программы, производящие расчеты. Дороговизна программных продуктов не позволяет широко применять их в научно-производственных и учебных целях. Методы моделирования и интерпретации данных химических анализов природных вод с применением законов физической химии продуктивны и имеют перспективы развития.

Таблица

Индивидуальные компоненты модели морской воды

	$OH^-$	$CO_3^-$	$SO_4^{2-}$	$Cl^-$
$H^+$	$H_2O^0$	$HCO_3^-; H_2CO_3^0$	$HSO_4^-; H_2SO_4^0$	—
$K^+$	—	—	$KSO_4^-; K_2SO_4^0$	—
$Na^+$	$NaOH^0$	$NaCO_3^-; Na_2CO_3^0$	$NaSO_4^-; Na_2SO_4^0$	—
$Ca^{2+}$	$CaOH^-; Ca(OH)_2^0$	$CaCO_3^0$	$CaSO_4^0$	—
$Mg^{2+}$	$MgOH^-; Mg(OH)_2^0$	$MgCO_3^0$	$MgSO_4^0$	—

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бончев П. Р.* Введение в аналитическую химию: пер. с болг. /Под ред. Б. И. Лобова — Л.: Химия, 1978. — 496 с.
2. *Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л.* Растворы, минералы, равновесия. — М.: Мир, 1968. — 368 с.
3. Радиогидрогеологический метод поисков месторождений урана. М., Недра, 1975. 255 с.
4. Справочник химика / Под ред. Б. П. Никольского. — М., Л.: Химия, 1966. 1, 3 тт.
5. *Степин Б. Д., Цветков А. А.* Неорганическая химия. — М.: Высшая школа, 1994. — 608 с.