

УДК 550.42 (571.55)

ФОРМЫ СЕРОВОДОРОДА В МИНЕРАЛЬНЫХ СОДОВЫХ ВОДАХ ОЗЕРА ДОРОНИНСКОЕ (ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

© 2009 С.В. Борзенко

Институт природных ресурсов экологии и криологии СО РАН, Чита, 672090; e-mail: svb_64@mail.ru

В работе впервые приводятся результаты расчетов содержаний отдельных форм сероводорода содержащихся в водах минерального озера Доронинское. Установлено, что в условиях с изменяющимися температурным режимом и минерализацией равновесие системы $H_2S \leftrightarrow HS^- \leftrightarrow S^{2-}$ сдвигается в сторону образования гидросульфидного иона.

Ключевые слова: сероводород, равновесие, коэффициент активности.

ВВЕДЕНИЕ

На современном этапе развития гидрогеохимических исследований сведения о формах нахождения сероводорода и их соотношениях позволяют правильно оценивать направленность процессов, протекающих в водах, и решать задачи связанные с гипергенным минералообразованием (Горев, Пелешенко, 1985; Никаноров, Посохов, 1985; Плотникова, 1981). Исследованию распределения сероводорода в водах озер посвящено значительное число работ. К сожалению, в них, чаще всего упоминается только общий сероводород без обозначения того состояния, которое наиболее характерно для конкретных физико-химических условий водоема (Абидуева и др., 2006; Иванов, Трофимова, 1982; Кузнецов, 1970).

Все современные химические методы анализа (Лурье, 1973; Мигли, Торренс, 1980; Новиков и др., 1990; Уильямс, 1982; Фомин, 1995) позволяют определять лишь суммарное содержание сероводорода, в то время как разделение на составляющие возможно исключительно с использованием математических и графо-аналитических методов (Овчинников, 1963; Скопинцев, 1975).

Наблюдения за гидрохимическим режимом озера Доронинское начались еще в начале прошлого столетия, но до сих пор не отмечены основные формы сероводорода, присутствующие в озерной воде (Иванов, Трофимова, 1982; Нагорная, 1954; Франк-Каменецкий, 1924), содержания которых достигают 50 мг/л (Замана, Борзенко, 2007а).

Озеро находится в 150 км к юго-западу от

Читы, в долине Читино-Ингодинской межгорной впадины (рисунок). Площадь его около 4.5 км², глубина до 6.5 м. Озерные отложения представлены донными илами мощностью до 7.5 м. Осадок пелитовых фракций имеет смектит-каолинит-гидролюдитовый состав и содержит гидросульфиды железа с примесью карбонатов доломит-анкеритовой и содовой групп (Замана, Борзенко, 2007б). Водоем бессточный, повышенная соленость его вызвана процессами эвапоритизации. В первой половине прошлого века на нем велась добыча соды, запасы которой сосредоточены в рапе (Нагорная, 1954).

До глубины 3.5-4.0 м минерализация воды по сезонам и в многолетнем разрезе за период наших регулярных наблюдений с 2003 г. изменялась от 16 до 36 г/л, в нижнем слое она не выходила за пределы 28-35.5 г/л. По химическому составу вода в обоих слоях хлоридно-карбонатная натриевая. Максимальный разрыв между минерализациями верхней и нижней гидрохимических зон прослеживается в летний период, поскольку поверхностный слой опресняется за счет разбавления рапы растаявшей массой льда и атмосферными осадками. Далее в сезонной динамике просматривается параллельный рост минерализации в обеих зонах до минимального разрыва (Борзенко и др., 2007).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Для определения сероводорода в воде озера Доронинское нами использовались фото-

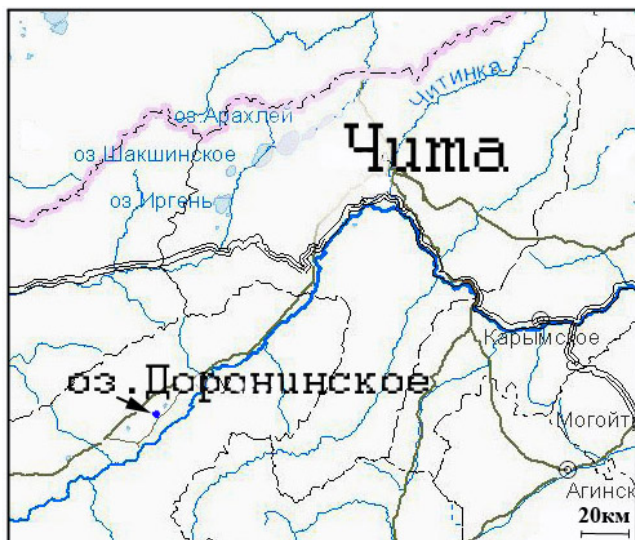
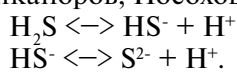


Схема расположения озера Доронинское (Забайкальский край)

метрический методы с NN'-диметил-п-фенилендиамином (микроколичества) или потенциометрический (макроколичества) с применением антиоксидантного буфера (смесь трилона Б с аскорбиновой кислотой и едким натром). Предварительно сероводород осаждался смесью сульфата цинка и карбоната натрия с дальнейшим разложением полученных сульфидов соляной кислотой и отгонкой в токе инертного газа в виде сероводорода в приемник-поглотитель, содержащий смесь ацетата цинка или кадмия (Волков, Жабина, 1990). Данная методика позволяет определять суммарный H_2S . Содержания отдельного производного находим, используя математические вычисления.

Известно, что в природных водах сероводород присутствует в молекулярной форме и ионов диссоциированной сероводородной кислоты, диссоциация которой происходит в два этапа (Никаноров, Посохов, 1985):



В соответствии с законом действующих масс и учетом физико-химических условий среды, справедливы следующие равенства:

$$|HS^-| = \sum |H_2S| \frac{\alpha_{H^+} \frac{K_1}{\gamma_1}}{\alpha_{H^+}^2 + \alpha_{H^+} \frac{K_1}{\gamma_1} + K_1 \frac{K_2}{\gamma_2}} \quad (1)$$

$$|S^{2-}| = \sum |H_2S| \frac{K_1 \frac{K_2}{\gamma_2}}{\alpha_{H^+}^2 + \alpha_{H^+} \frac{K_1}{\gamma_1} + K_1 \frac{K_2}{\gamma_2}}, \quad (2)$$

где $|HS^-|$ и $|S^{2-}|$ – молярные концентрации HS^- и S^{2-} соответственно;

$|H_2S|$ – сумма сернистых соединений в моль/л,

выраженных через молекулярную форму, с коэффициентом активности равным 1;

α_{H^+} – активность водородных ионов, значения которых принимаются равными их концентрации (C_{H^+});

γ_1 и γ_2 – коэффициенты активности HS^- и S^{2-} ; K_1 и K_2 – первая и вторая термодинамические константы диссоциации сероводородной кислоты, значения которых в зависимости от температуры получаем из уравнений (Скопинцев, 1975):

$$K_1 = (0.063t + 0.02) \times 10^{-7} \quad (3)$$

$$K_2 = (12.93 - 0.016(t - 20^\circ C)) \times 10^{-13} \quad (4)$$

Для вод с повышенной минерализацией для расчета коэффициентов активности используем эмпирическое уравнение Дебая-Гюккеля:

$$\lg \gamma = -\frac{AZ^2 \sqrt{\mu}}{1 + B\sqrt{\mu}} + C\mu \quad (5)$$

где величина фактора C для одно-, двухвалентных ионов принимается равной 0.029 и 0,116 соответственно (Скопинцев, 1975);

для упрощения величина A равна 0.50 (средняя величина в диапазоне температур от 0-25 $^\circ$ C) (Скопинцев, 1975);

величина фактора B – 1.0 (согласно допущениям, принятым Кольтгофом и Стенгером (1950)); μ – ионная сила раствора, которая равняется:

$$\mu = \frac{m_1 Z_1^2 + m_2 Z_2^2 + \dots + m_n Z_n^2}{2}, \quad (6)$$

где m_1, m_2, \dots, m_n – молярность ионов в растворе, Z_1, Z_2, \dots, Z_n – валентность иона.

Для выяснения основной формы сероводорода используем данные по химическому составу рапы озера Доронинское за июль 2005 г. (табл. 1), поскольку этот период отражает наибольший разброс минерализации, содержаний основных ионов и температуры по вертикали водного столба. Установленные различия перечисленных параметров расширяют диапазон вычислений, что важно для правильной оценки получаемых данных.

Расчет ионной силы раствора μ (табл. 2) показал, что ее величина зависит от суммарного содержания основных ионов (Na^+ , CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^-) рапы озера Доронинское, сумма которых меняется с глубиной. С увеличением ионной силы раствора отмечается закономерное снижение коэффициентов активностей γ (табл. 2), что обусловлено большей склонностью этих компонентов ассоциироваться и образовывать ионные пары и комплексы с другими ионами рапы. Относительное сходство приведенных в таблице 2 и измеренных значений коэффициентов активностей в воде Черного моря (близкого по ионной силе) (Скопинцев, 1975) дает основа-

ние говорить о реальности наших вычислений. Что касается констант диссоциации сероводородной кислоты, то в настоящее время нет достаточно точных значений (Гаррелс, Крайст, 1968; Лидин и др., 2006; Лурье, 1979) этих величин, поэтому, на наш взгляд, наиболее приемлемы уравнения (3) и (4), учитывающие температуру воды. Зная, что температура в озере в рассматриваемый период, меняется от 3.8 до 20.7°C, мы можем подсчитать величины K_1 и K_2 (табл. 2). Согласно подсчетам, обе константы синхронно снижаются на фоне уменьшающейся температуры рапы. Аналогичные зависимости были получены при расчетах констант диссоциации сероводорода в водах Черного моря, имеющих температуру 9 и 20°C (Скопинцев, 1975).

В табл. 3 приведены данные, иллюстрирующие вычисленные содержания отдельно взятого производного сероводорода по вертикали водной толщи. Оказалось, что с ростом содержания об-

щего сероводорода концентрации всех его производных так же увеличиваются. Однако долевые части всех производных остаются относительно стабильными, что обусловлено устойчивой величиной pH, которая смещает равновесие в сторону образования HS^- и не позволяет накапливаться в значительных количествах H_2S и S^{2-} .

ВЫВОДЫ

Приведенные результаты показывают, что в щелочных гидрогеохимических условиях с повышенной минерализацией и меняющихся температур, преобладающей формой во всех случаях является HS^- . Содержания S^{2-} и молекулярного H_2S несоизмеримо малы. Несмотря на то, что с глубиной увеличиваются содержания ΣH_2S , но из-за практически не изменяющихся величин pH, процентное соотношение HS^- остается стабильно высоким.

Таблица 1. Макрокомпонентный состав, температура и pH воды по вертикали водной толщи озера Доронинское.

Глубина, м	T, °C	pH	H ₂ S	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	F ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Σсолей
			мг/л										
0	20.7	9.92	0.19	3960	3477	66	2820	6.6	1.20	6.69	6072	131.62	16541
1	20.7	9.94	0.51	3960	3782	51	3022	7.2	1.49	5.89	6325	90.1	17245
2	20.0	10.00	0.40	3960	3630	45	3164	7.9	1.31	6.74	6348	122.6	17286
3	13.4	9.98	0.20	5760	5246	75	4076	8.8	1.51	6.74	8924	147.1	24245
4	8.0	10.00	0.40	6120	5490	110	4268	9.8	1.39	8.29	9453	150.0	25611
5	5.0	10.04	16.08	6480	5978	55	4469	11.1	1.76	6.92	9982	180.6	27164
5.5	3.8	10.04	23.24	6600	6222	50	4789	10.7	1.14	7.31	10396	140.6	28217

Таблица 2. Коэффициенты активностей ионов HS^- γ_1 и S^{2-} γ_2 , ионная сила раствора μ и константы диссоциации сероводорода K_1 и K_2 по вертикали водной толщи озера Доронинское.

Глубина, м	μ	$K_1 \cdot 10^{-7}$	$K_2 \cdot 10^{-13}$	γ_1	γ_2
0.0	0.31	1.32	3.40	0.68	0.21
1.0	0.35	1.32	3.40	0.67	0.20
2.0	0.35	1.28	3.32	0.67	0.20
3.0	0.50	0.86	2.66	0.64	0.16
4.0	0.53	0.52	2.12	0.64	0.16
5.0	0.56	0.33	1.82	0.63	0.16
5.5	0.57	0.26	1.70	0.63	0.15

Таблица 3. Содержания основных составляющих компонентов сероводорода по глубине озера Доронинское

Глубина, м	S ²⁻	HS ⁻	H ₂ S	S ²⁻	HS ⁻	H ₂ S
	моль/л			% от ΣH_2S		
0	5.057 E-08	5.523 E-06	1.456 E-08	0.91	98.83	0.26
1	1.470 E-07	1.482 E-05	3.257 E-08	0.98	98.80	0.22
2	1.292 E-07	1.161 E-05	2.223 E-08	1.10	98.71	0.19
3	5.909 E-08	5.815 E-06	7.795 E-09	1.00	98.86	0.13
4	9.881 E-08	1.165 E-05	1.407 E-08	0.84	99.04	0.12
5	3.683 E-06	4.688 E-04	4.809 E-07	0.78	99.12	0.10
5.5	5.300 E-06	6.775 E-04	6.829 E-07	0.78	99.12	0.10

Примечание: E-04 и т.д. - отрицательная степень

Список литературы

- Абидуева Е.Ю., Сыренжапова А.С., Намсараев Б.Б.* Функционирование микробных сообществ в содово-соленых озерах Онон-Керуленской группы (Забайкалье и Северо-Восточная Монголия) // Сибирский экологический журнал. 2006. № 6. С. 707-716.
- Борзенко С.В., Замана Л.В., Букаты М.Б.* Сезонные и межгодовые изменения химического состава и минеральных равновесий содового озера Доронинское (Забайкалье) // Гидрогеохимия осадочных бассейнов: Труды Российской научной конференции. Томск: Изд-во НТЛ, 2007. С. 235-239.
- Волков И.И., Жабина Н.Н.* Метод определения восстановленных соединений серы в морской воде // Океанология. 1990. Т. 30. № 5. С. 778-782.
- Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л.* Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 366 с.
- Горев Л.Н., Пелешенко В.И.* Методика гидрохимических исследований. К.: Высшая шк. Головное изд-во, 1985. 215 с.
- Замана Л.В., Борзенко С.В.* Сероводород и другие восстановленные формы серы в кислородной воде озера Доронинское (Забайкалье) // ДАН. 2007а. Т. 417. № 2. С. 232-235.
- Замана Л.В., Борзенко С.В.* Гидрохимическая и термодинамическая оценка минеральных равновесий водной толщи содового озера Доронинское // Мат. конф. Геохимия и рудообразование радиоактивных, благородных и редких металлов в эндогенных и экзогенных процессах. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2007б. С. 68-71.
- Иванов А.В., Трофимова Л.Н.* Гидрохимия озер Центрального Забайкалья. Владивосток: Дальневосточное кн. изд-во, 1982. 140 с.
- Кольтгоф И., Стенгер В.* Объемный анализ. М.: Госхимиздат, 1950. Т. 1. 132 с.
- Кузнецов С.И.* Микрофлора озер и ее геохимическая деятельность. Л.: Наука, 1970. 440 с.
- Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А.* Константы неорганических веществ / Справочник под ред. Р.А. Лидина. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Дрофа, 2006. 686 с.
- Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. 5-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1979. 480 с.
- Мигли Д., Торренс К.* Потенциометрический анализ воды. Пер. с англ. М.: Мир, 1980. 516 с.
- Нагорная Е.Ф.* Доронинское содовое озеро и физико-химическая характеристика его годовых циклов. Автореф. дисс. канд. хим. наук Иркутск, 1954. 16 с.
- Никаноров А.М., Посохов Е.В.* Гидрохимия. Л.: Гидрометеиздат, 1985. 232 с.
- Новиков Ю.В., Ласточкина К.О., Болдина З.Н.* Методы исследования качества воды водоемов / Под ред. А.П. Шицковой. М.: Медицина, 1990. 400 с.
- Овчинников А.М.* Минеральные воды. М.: Гос. науч.-техн. изд-во литературы по геологии и охране недр, 1963. 359 с.
- Плотникова Г.Н.* Сероводородные воды СССР. М.: Недра, 1981. 132 с.
- Скопинцев Б.А.* Формирование современного химического состава вод Черного моря. Л.: Гидрометеиздат, 1975. 336 с.
- Уильямс У.Дж.* Определение анионов: Справочник. Пер. с англ. М.: Химия, 1982. 624 с.
- Фомин Г.С.* Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник. 2-е изд. перераб. и доп. М.: Изд-во Протектор, 1995. 620 с.
- Франк-Каменский А.Г.* Доронинское содовое озеро в Забайкалье // Известия Биолого-Географического Научно-Исследовательского Института при Государственном Иркутском Университете. 1924. Вып. IV. Т. 1. 48 с.

HYDROGEN SULPHIDE FORMS IN MINERAL SODA WATERS OF DORONINSKOE LAKE (EAST TRANSBAIKALIA)

S.V. Borzenko

Institute of Natural Resources of Ecology and Cryology, the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

The paper for the first time provides the results of calculation content of single hydrogen sulphide forms in the Dorinskoe mineral lake. It is revealed that under the varying heat conditions and varying mineralization system equilibrium H_2S HS^- S^{2-} changes to formation of hydrosulphide ion. Its amount increases with depth in the benthic zone.

Keywords: hydrogen sulphide, equilibrium, activity ratio.