

К МЕТОДИКЕ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКИ ВЛИЯНИЯ Eh и pH НА СОДЕРЖАНИЕ МИКРОКОМПОНЕНТОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Б. И. ШЕСТАКОВ

(Представлена научным семинаром кафедры гидрогеологии и инженерной геологии
и проблемной геологической лаборатории ТПИ)

Значение окислительного и восстановительного потенциала в миграции многих элементов в настоящее время общеизвестно [1, 2, 3, 4 и др.]. Однако использование хорошо развитой теории для практической интерпретации влияния Eh на изменения содержаний элементов наталкивается на значительные трудности. Даже при правильном определении Eh (а измерение природных Eh произвести очень непросто [2]) определить по его значению вероятные содержания элементов практически не представляется возможным. Основные причины такого положения заключаются в следующем. Во-первых, все известные справочные уравнения и диаграммы рассчитаны для случаев, когда предполагается сначала наличие только одной формы нахождения элемента, например Fe^{2+} , и затем рассматривается ее изменение в процессе изменения Eh и pH . На самом же деле в природных водах элемент может находиться сразу в нескольких формах (например железо при $pH=7$, в виде Fe^{3+} , $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)^+$, $Fe(OH)_2$ [5]). Не учитывается, кроме того, наличие различных комплексных ионов (хлоридных, сульфатных, тиосульфатных, полиитонатных, органических и др.). Кроме этих основных, существуют еще и другие причины несоответствий практически наблюдаемых содержаний с теоретически рассчитанными, многие из которых, возможно, науке еще неизвестны. В практике же интерпретаций гидрогеохимических исследований чрезвычайно важно установить, как именно количественно связаны Eh и pH и содержания элемента в природных водах в конкретной геологической обстановке и насколько велико их влияние на миграцию того или иного элемента. Для решения этой задачи автором при интерпретации данных гидрогеохимических исследований в с.з.части Салаира была использована множественная линейная модель регрессии между содержанием некоторых элементов, pH и Eh природных вод.

Исходя из уравнения Нернста, связь между указанными величинами искалась в виде

$$Eh = b_1 + b_2 pH + b_n \lg[M], \quad (1)$$

где $[M]$ — концентрация металла (в связи с малой минерализацией — до 0,8 мг/л вод и микрограммовыми содержаниями элементов концентрация принимается равной активности), b_1 , b_2 , b_n — коэффициенты.

Техника расчетов коэффициентов в выражениях типа (1) детально описана Я. И. Лукомским [6]. Непосредственно для нашего случая она состоит из следующих операций:

1) По исходным таблицам анализов рассчитываются величины:

$$\bar{x}_i = \frac{\sum_1^N x_n}{N}; \quad S_i = \frac{\sqrt{\sum_1^N x_n^2}}{N-1} - \bar{x}_i^2; \quad r_{ij} = \frac{\sum_1^N x_n x_m}{\sqrt{\sum_1^N x_n^2 \cdot \sum_1^N x_m^2}},$$

где

\bar{x}_i — среднее арифметическое Eh , pH , $\lg[M]$,

x_m, x_n — конкретные значения Eh , pH , $\lg[M]$,

S_i — среднеквадратические отклонения Eh , pH , $\lg[M]$,

r_{ij} — коэффициенты корреляции между Eh , pH , $\lg[M]$.

Все результаты расчетов записаны в табл. 1.

Таблица 1

i / j	x_i	\bar{x}_i	S_i	r_{ij}	
				Eh	pH
				1	2
1	Eh	+0,359	0,025	1	-0,57
2	pH	+7,163	0,412	0,57	1
3	$\lg[Pb]$	-0,443	0,382	+0,31	+0,80
4	$\lg[Cu]$	-0,502	0,216	+0,04	+0,24
5	$\lg[Zn]$	+0,401	0,292	+0,27	-0,07
6	$\lg[Ag]$	-0,728	1,130	-0,20	+0,20
7	$\lg[Ba]$	+0,261	0,764	+0,04	+0,17
8	$\lg[Mn]$	+1,030	0,980	-0,18	+0,13
9	$\lg[Ti]$	+1,267	0,627	-0,12	-0,07

2) Данные табл. 1 дают возможность определить коэффициенты уравнений:

$$\tilde{Eh} = \beta_2 \tilde{pH} + \beta_1 \tilde{\lg[M]}, \quad (2)$$

где \tilde{Eh} , \tilde{pH} и $\tilde{\lg[M]}$ — стандартизованные значения соответствующих величин; β_1 и β_2 — коэффициенты, которые вычисляются из системы уравнений:

$$\begin{aligned} r_{12} &= \beta_2 + \beta_1 r_{2n} \\ r_{1n} &= \beta_2 r_{2n} + \beta_1 \end{aligned} \quad (3)$$

В результате вычислений пунктов 1 и 2 были составлены следующие уравнения:

$$\lg[\tilde{Pb}] = 1,21 \tilde{pH} + 1,23 \tilde{Eh}; \quad R = 0,90 \quad (4)$$

$$\lg[\tilde{Cu}] = 3,28 \tilde{pH} + 5,33 \tilde{Eh}; \quad R = 0,60 \quad (5)$$

$$\lg[\tilde{Zn}] = 2,40 \tilde{pH} + 4,33 \tilde{Eh}; \quad R = 0,61 \quad (6)$$

$$\lg[\tilde{Ag}] = -6,16 \tilde{pH} - 11,16 \tilde{Eh}; \quad R = 0,58 \quad (7)$$

$$\lg[\tilde{Ba}] = 4,21 \tilde{pH} + 7,09 \tilde{Eh}; \quad R = 0,59 \quad (8)$$

$$\lg[\tilde{Mn}] = -5,15 \tilde{pH} - 9,27 \tilde{Eh}; \quad R = 0,58 \quad (9)$$

$$\lg[\tilde{Ti}] = -3,62 \tilde{pH} - 6,23 \tilde{Eh}; \quad R = 0,59 \quad (10)$$

Здесь R — коэффициент совокупной корреляции, подсчитанный по формуле

$$R = \sqrt{\beta_2 r_{12} + \beta_1 r_{1n}}$$

остальные обозначения объяснены выше.

Уравнения (4)—(10) позволяют сделать выводы по влиянию Eh и pH на содержание микрокомпонентов в диапазоне Eh и pH , характерном для района исследований.

Высокие значения совокупных коэффициентов корреляции R указывают на очень большую роль Eh и pH в миграции микрокомпонентов. Грубо говоря, если влияние всех факторов (геологических, гидрогеологических, климатических и др.) принять суммарно за единицу, то коэффициент R показывает, какую часть этой единицы составляет влияние Eh и pH . На основании значений R все перечисленные в уравнениях (4)—(10) элементы в порядке убывания влияния Eh и pH можно расположить в следующий ряд;

Pb, Zn, Cu, Ti, Ba, Mn, Ag.

К раздельной оценке влияния каждого фактора можно подойти на основании коэффициентов перед Eh и pH в уравнениях (4)—(10). Эти коэффициенты показывают, на сколько среднеквадратических отклонений изменится $\lg[M]$, если Eh или pH изменится на одно среднеквадратическое отклонение, причем знак «+» перед коэффициентом показывает, что с увеличением значения соответствующего фактора содержание данного элемента увеличится, знак «—» говорит об обратном.

Знаки коэффициентов показывают, что с увеличением pH увеличиваются содержания Pb, Cu, Zn и Ba, причем наибольшее влияние pH проявляется для бария. Указанная закономерность хорошо согласуется для Cu, Pb и Zn с гипотезой о гидрокарбонатной [7] и комплексной (в виде MOH^+ [5]) формах миграции этих элементов. Отрицательное влияние pH обнаруживается для Ti, Mn, Ag (для последнего в наибольшей степени), что можно объяснить образованием практически нерастворимых гидроокисей этих металлов [8].

Увеличение Eh положительно влияет на миграцию элементов с постоянной валентностью — Pb, Zn, Ba, что полностью совпадает с существующей теорией окислительно-восстановительных реакций в природных водах [7, 2] и др. Увеличение содержаний Cu с увеличением Eh объясняется хорошей миграционной способностью иона Cu^{2+} в окислительных условиях, уменьшение содержания Ti и Mn с увеличением Eh объясняется малой подвижностью окисленных форм этих элементов (Mn^{3+} , Mn^{4+} и Ti^{4+}). Увеличение содержания Ag с уменьшением Eh следует, по-видимому, объяснять с позиций комплексной формы миграции. От уравнений (4)—(10) можно перейти к уравнениям в натуральных значениях переменных типа (1) по формулам:

$$b_2 = \beta_2 \frac{S_{Eh}}{S_{pH}}; \quad b_n = \beta_n \frac{S_{Eh}}{S_{\lg[M]}}; \quad b_1 = \overline{Eh} - b_2 \overline{pH} - b_n \overline{\lg[M]}, \quad (11)$$

где \overline{Eh} , \overline{pH} и $\overline{\lg[M]}$ — среднеарифметические значения.

Уравнения эти запишутся следующим образом:

$$Eh = 0,42 - 0,06 pH + 0,05 \lg[Pb] \quad (12)$$

$$Eh = 0,38 - 0,04 pH + 0,02 \lg[Cu] \quad (13)$$

$$Eh = 0,37 - 0,03 pH - 0,02 \lg[Zn] \quad (14)$$

$$Eh = 0,36 - 0,04 pH + 0,0005 \lg[Ba] \quad (15).$$

$$Eh = 0,36 - 0,03 pH - 0,0002 \lg[Ag] \quad (16)$$

$$Eh = 0,36 - 0,03 pH + 0,0003 \lg[Mn] \quad (17).$$

$$Eh = 0,36 - 0,04 pH - 0,0006 \lg[Ti] \quad (18)$$

Разница между теоретически вычисленными [2, 9 и др.] и практически установленными уравнениями (12)—(18) объясняется отличием природных условий от стандартных и причинами, приведенными в начале работы.

Итак, предложенная методика позволяет количественно оценить влияние Eh и pH на содержание микрокомпонентов и делать важные геохимические выводы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Г. М. Баас-Беккинг и другие. Пределы колебания pH и окислительно-восстановительных потенциалов природных сред. Сб. «Геохимия литогенеза», ИЛ., 1963.
2. Р. Гаррелс. Минеральные равновесия. ИЛ, 1962.
3. В. Латимер. Окислительные состояния и их потенциал в водных растворах. ИЛ, 1964.
4. Г. Тишендорф и Х. Унгетюм. О значении окислительно-восстановительного потенциала (Eh) и концентрации водородных ионов (pH) для геохимии и для учения о месторождениях полезных ископаемых. Перевод с немецкого № 44299/4 бюро переводов ВИНТИ, 1965.
5. С. А. Брусиловский. О миграционных формах элементов в природных водах. «Гидрогеохимические материалы», т. XXXV, изд. АН СССР, 1963.
6. Я. И. Лукомский. Теория корреляции и ее применение к анализу производства. Госстатиздат, М., 1958.
7. А. И. Перельман. Геохимия эпигенетических процессов. Изд-во «Недра», М., 1966.
8. И. П. Онуфриенок. К вопросу о пределах насыщения природных вод ионами металлов. В сб.: «Опыт разработки гидрохимических методов поисков рудных месторождений». Госгеолтехиздат, М., 1959.
9. Справочник химика, т. 3. Изд-во «Химия», М., 1964.