

ФАКТОРЫ ФОРМИРОВАНИЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

В. З. ЛАТЫПОВА

Казанский государственный университет

FACTORS AFFECTING ACID-BASIC PROPERTIES IN THE ENVIRONMENT

V. Z. LATYPOVA

Environmental processes responsible for acid-basic properties of natural waters, sediments and soils have been considered, i.e. the processes capable to shift the pH of the media to the acidic or alkaline direction in the biosphere. The ecological consequences of these processes are discussed from a chemical viewpoint. The mechanism of the natural response, developed over the billions years of evolution, is shown.

С позиций химических представлений рассмотрены общая характеристика и факторы формирования кислотно-основных свойств конденсированных природных сред (водных сред, иловых отложений, почв); естественные процессы, определяющие изменчивость реакции среды в широких пределах; экологические последствия этих процессов и механизм ответной реакции среды на их воздействие, эволюционно отрабатанный на планете за многие миллиарды лет.

www.issep.rssi.ru

Для решения волнующих все мировое сообщество экологических проблем и выработки стратегии жизнедеятельности человечества необходимо формирование у подрастающего поколения нового мировоззрения, основанного на представлении единой картины мира. Нужны не фрагментарные, а системные знания с учетом взаимосвязанности, вечности и бесконечности материи. Особую роль на этом пути должны играть химические знания, дающие основу для понимания сути природных явлений, их систематизации.

Единство биосферы как особой оболочки Земли воспринимается не сразу: она многообразна и содержит систему противоречий. Что же позволяет рассматривать различные геосферы как части единого целого? Существуют ли единые природные процессы, которые определяют все многообразие явлений, наблюдаемых в окружающем нас мире? К числу таких важнейших процессов, пронизывающих всю биосферу, относятся процессы формирования кислотно-основных свойств природной среды, тесно связанные с окислительно-восстановительными процессами. Именно они в значительной степени определяют биологическую доступность элементов питания, миграционную способность некоторых токсичных для биоты элементов, видовое разнообразие экосистемы, типы процессов жизнедеятельности организмов, приобретаая ведущее значение во многих экосистемах.

Цель статьи — показать общность и своеобразие процессов, формирующих кислотно-основные свойства конденсированных природных сред (водных сред, иловых отложений, почв) в естественных условиях и изменяющих реакцию среды в широких пределах, кратко рассмотреть экологические последствия этих процессов и механизм ответной реакции природной среды на изменение ее кислотности с позиций химических представлений. За пределами рассмотрения остаются важные вопросы, связанные с факторами загрязнения окружающей среды и глобальной проблемой кислотных

дождей, которые широко обсуждаются в научно-популярной литературе.

Какими параметрами характеризуются кислотно-основные свойства природной среды и чем определяется степень кислотности либо щелочности природных водных сред. Кислотно-основные свойства (реакцию среды) природных вод, а также почвенных паст, суспензий, вытяжек характеризуют степенью кислотности, определяемой величиной рН, а также общим уровнем кислотности (щелочности), определяемым титриметрически.

В почве ионы водорода могут находиться не только в свободном состоянии в почвенном растворе, но также и в поглощенном (обменном) состоянии в почвенном поглощающем комплексе (ППК) твердой фазы почв, обладающем ионообменной способностью. Носителями обменных позиций ППК являются органическое вещество почв и глинистые минералы – тонкодисперсные слоистые силикаты. Процесс поглощения может быть электростатическим взаимодействием между отрицательными зарядами поверхности ППК и катионами, либо адсорбцией катионов в межпакетных промежутках глинистых минералов, либо взаимодействием катионов с кислотными функциональными группами ($-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$) органической части ППК, зависящим от местоположения этих групп в молекуле, их кислотности и рН среды. Отметим, что емкость катионного обмена органических кислот почвы в 10–30 раз выше характерной для ее минеральной части. Энергия поглощения почвами различных катионов в общем случае возрастает с увеличением их атомной массы и заряда в ряду Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , H^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} . Ионы H^+ обладают, таким образом, аномально высокой способностью к поглощению ППК.

В зависимости от состояния ионов H^+ в почве различают два вида почвенной кислотности: фактическую, обусловленную растворенными в почвенном растворе кислотными компонентами, действующими непосредственно на корневую систему растений и почвенные процессы (свободные минеральные кислоты, главным об-

разом угольная), свободные низкомолекулярные органические кислоты, растворимые высокомолекулярные гумусовые вещества с кислотными функциональными группами, гидролитически кислые соли (особенно железа, алюминия), и потенциальную (резервную), обусловленную обменными катионами (чаще H^+ , Al^{3+}) ППК и проявляющуюся при взаимодействии почв с растворами солей или оснований. Актуальная кислотность оценивается по величине рН водных вытяжек, водных суспензий почв, а потенциальная – по величине рН солевой вытяжки.

По способу проявления и аналогии с формами кислотности различают также фактическую щелочность, связанную с присутствующими в почвенном растворе гидролитически щелочными солями слабых кислот (карбонатами, фосфатами, боратами), и потенциальную, обусловленную обменными ионами Na^+ в ППК.

В каких пределах изменяется степень кислотности природных водных сред. Реакция природной водной среды в естественных условиях изменяется в широком диапазоне значений рН, причем показатели реакции среды являются важнейшими классификационными признаками природных вод и почв. Большинство природных вод имеет величину рН 6–8,5; для подземных вод эта величина может колебаться в широком интервале – от 0,45–1,0 до 8–11,5 (табл. 1).

Степень кислотности атмосферных осадков также изменяется в широком диапазоне от слабощелочных и нейтральных (рН 9,8–7) до кислых (рН 6–4,5) и очень кислых (рН < 4,5). Столь же широк и диапазон кислотно-основных условий почвенного покрова: выделено множество классов почв от сильнокислых (рН 3–4) до сильнощелочных (рН 8–9). Более 50% почв России отличается повышенной кислотностью. Кислая реакция в некоторых случаях встречается в подзолистых, серых лесных почвах, красноземах, желтоземах, торфяно-болотных почвах. Щелочная реакция обычна для почв сухих степей, полупустынь и пустынь (каштановые, солонцеватые, сероземы, серо-бурые). Нейтральная и

Таблица 1. Диапазон значений рН для различных видов природных вод

Класс, рН	Природные воды	рН
Сильнокислые, < 3	Воды вулканических извержений	< 3
Слабокислые, 3–6,5	Рудничные воды	3–4
	Болота, грунтовые воды лесной зоны	4–6
Нейтральные и слабощелочные 6,5–8,5	Подземные воды	5–7
	Реки	6,8–7,8
	Пресные озера	7,3–9,2
	Мировой океан	7,8–8,3
Сильнощелочные, > 8,5	Соляные (содовые) озера	До 10
	Термальные воды (подземные воды, воды источников с $T = 37\text{--}42^\circ\text{C}$)	До 11,5

щелочная реакции характерны для черноземов, почв на известняках.

Какие естественные процессы ответственны за столь широкую изменчивость кислотно-основных свойств природных сред. Для ответа на этот вопрос рассмотрим прежде всего процесс растворения в воде повсеместно присутствующего природного компонента CO_2 на границе раздела фаз (атмосферный воздух – капля воды в атмосфере, атмосферный воздух – поверхностные воды, почвенный воздух – почвенный раствор, поверхностные воды – породы) и обратимся к рис. 1.

Химику известно, что при pH 7 среда нейтральна, при pH < 7 кислая, а при pH > 7 щелочная. Однако этот критерий не вполне пригоден в качестве отправной точки при рассмотрении кислотно-основных свойств природных водных сред, граничащих с атмосферным воздухом. Величина pH в этом случае определяется образованием угольной кислоты и существенно зависит от соотношения концентраций ее форм (H_2CO_3 , CO_2 ,

HCO_3^- , CO_3^{2-}), образующих вместе карбонатную систему (см. рис. 1).

Для чистой природной воды, находящейся в равновесии лишь с CO_2 атмосферного воздуха (парциальное давление $p_{\text{CO}_2} = 3,4 \cdot 10^{-4}$ атм, или 0,034%; константа Генри, равная отношению содержания газа в воде к p_{CO_2} , $K_{\text{Г}} = 0,045$ при 25°C; константы диссоциации угольной кислоты: $K_{\text{д}}' = 3,8 \cdot 10^{-7}$, $K_{\text{д}}''$ пренебрежем), можно записать: $[\text{HCO}_3^-] = [\text{H}^+] = K_{\text{д}} \cdot K_{\text{Г}} \sqrt{p_{\text{CO}_2}}$.

Решение этого уравнения дает величину pH 5,63 (pH “чистого” дождя), которую обычно и берут за отправную точку при оценке кислотности природных вод. В средах, не контактирующих с атмосферным воздухом (почве, донных отложениях), содержание CO_2 существенно выше, нежели в атмосферном воздухе, в результате разложения остатков живых организмов и может достигать от $n \cdot 0,1\%$ в дерновом слое до 15–20% во влажных почвах с высоким содержанием органического

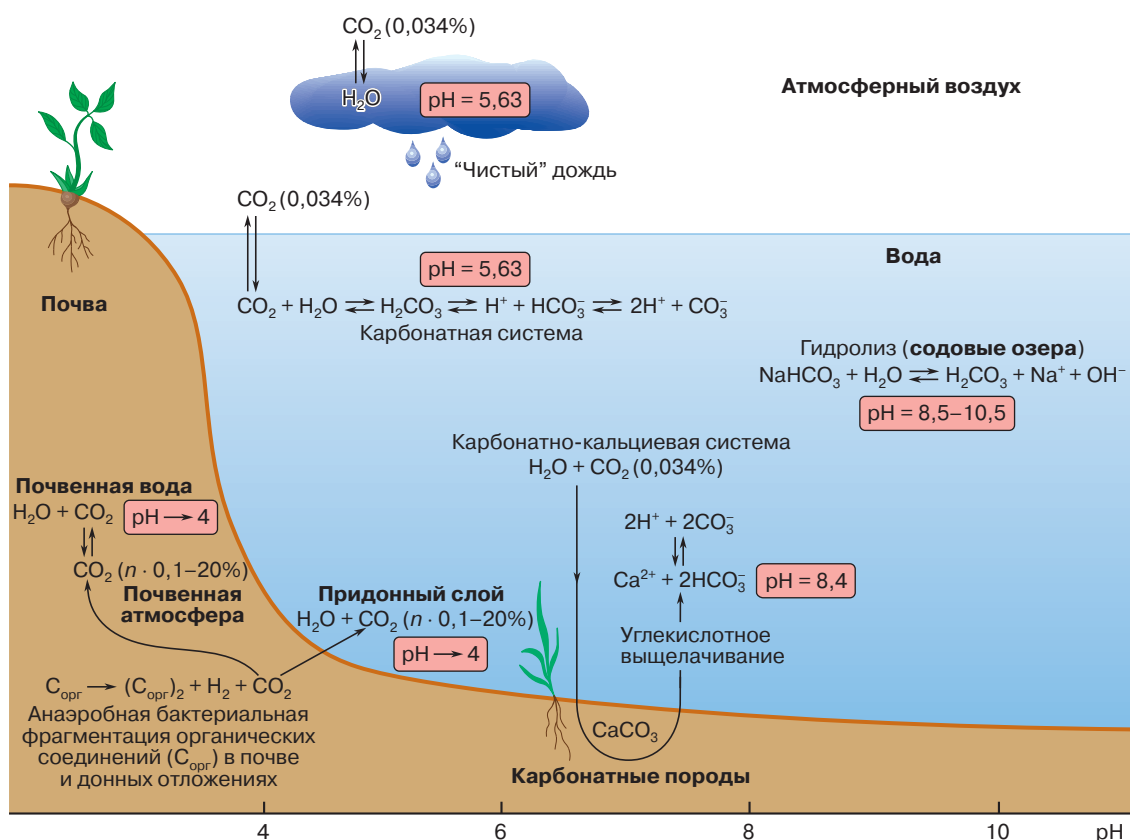


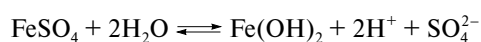
Рис. 1. Схематическая иллюстрация изменчивости величины pH конденсированных природных сред под влиянием естественных природных процессов с участием лишь одного природного компонента – CO_2 . В скобках приведено содержание CO_2 , характерное для соответствующих природных сред

вещества, поэтому почвенные воды и глубинные слои воды обогащаются CO_2 и величина pH может снижаться до 4.

Однако абсолютное содержание форм угольной кислоты зависит не только от количества растворенного диоксида углерода, но и от концентрации ионов кальция, которые, лимитируя растворимость карбоната кальция в составе твердой фазы, контактирующей с водной средой и почвенной влагой, влияют на содержание карбонат-ионов. Следовательно, рассмотренная карбонатная система является лишь частью более сложной системы равновесий в природных водах – карбонатно-кальциевой системы. Расчет реакции среды для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ (0,034%) – CaCO_3 дает значение pH 8,4 (см. рис. 1). Следовательно, лишь за счет одного природного компонента – CO_2 степень кислотности атмосферных осадков, вод и актуальная кислотность почвенного раствора могут варьировать в широком диапазоне.

К числу некоторых других процессов, приводящих к подкислению природных сред в естественных условиях, следует отнести следующие:

- растворение в воде, почвенном растворе гуминовых, фульвокислот, других органических кислот с константами диссоциации, соизмеримыми с константой диссоциации угольной кислоты. Например, гумусовые кислоты ($\text{p}K < 5$) в перегное лесной подстилки обогащают грунтовые воды лесной зоны ионами водорода и определяют слабокислую реакцию среды;
- гидролиз природных солей (FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), которые образуются при бактериальном окислении сульфидов и гидролитически расщепляются при взаимодействии с водной средой и почвенной влагой:



Подобные процессы характерны, например, для областей вулканической активности, рудничных, шахтных вод. Выделяющиеся в результате реакции ионы водорода обуславливают подкисление водной среды и сопряженное растворение карбонатных пород (сернокислотное выщелачивание) ($\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$), что усугубляет ситуацию;

- естественное подкисление атмосферных осадков под воздействием биогенных оксидов серы, оксидов азота, а также летучих органических соединений в концентрациях, характерных для континентальных воздушных масс. Расчет реакции среды для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ (0,034%)– SO_2 ($5 \cdot 10^{-7}$ %) дает значение pH 4,6. Как видим, SO_2 существенно влияет на степень кислотности выпадений, это связано с его большей по сравнению с CO_2 растворимостью ($K_r = 5,4$) и большей силой соответствующей кислоты (H_2SO_3 , $K'_d = 2,7 \cdot 10^{-2}$, $K''_d = 10^{-7}$). Действие оксидов серы может быть еще силь-

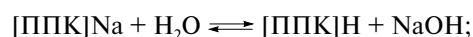
нее в результате более глубокого их окисления в капле до H_2SO_4 в присутствии катализаторов (Fe, Mn).

Важнейшим, повсеместно присутствующим в атмосфере минорным основным газом является аммиак, эффективно нейтрализующий растворенные в каплях влаги кислоты, особенно серную. Так, расчет реакции среды для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ (0,034%)– SO_2 ($5 \cdot 10^{-7}$ %)– NH_3 (10^{-7} %) дает уже значение pH 5,8.

Существует гипотеза, что кислотные дожди были причинами экологических катастроф в прошлые геологические эпохи, то есть еще в доиндустриальный период. Однако одними лишь природными факторами вряд ли можно объяснить величины $\text{pH} < 3$ для туманов и дождей, порой фиксируемые в наши дни. Как правило, из антропогенных источников выделяется значительно больше серо-, азотсодержащих и других соединений, чем из природных, поэтому существующая в мире тенденция к возрастанию их содержания в атмосферном воздухе объясняет пристальное внимание общества к проблеме кислотных дождей.

К числу процессов, приводящих к увеличению значения pH природных сред в естественных условиях, кроме отмеченных выше, следует отнести следующие:

- гидролиз природных солей, составленных из слабых кислот и сильных оснований. Все главные катионы природных вод являются сильными основаниями (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), их соли со слабыми кислотами (например, карбонаты – известняки, доломиты) гидролизуются с образованием слабых кислот и сильных оснований. Поэтому Мировой Океан и подавляющее большинство природных вод имеют слабощелочную реакцию. Повышение величины pH до 8,5–10,5 чаще всего связано с присутствием соды (см. рис. 1);
- при наличии ионов натрия в поглощенном состоянии потенциальная щелочность почвенного раствора проявляется как результат взаимодействия твердых фаз почвы с водой:



- процессы фотосинтеза в эвфотических (сверхосвещенных) водоемах. Организмы, существующие при $\text{pH} > 8$, для получения углерода в виде CO_2 должны расщеплять другие компоненты карбонатной системы ($\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons (\text{CO}_2)_{\text{раств}} + \text{OH}^-$). Трансформация связанной формы CO_2 (HCO_3^- , CO_3^{2-}) в органическое соединение в процессе фотосинтеза приводит к синтезу гидроксильных ионов. На величину pH оказывают также влияние и некоторые другие биохимические процессы.

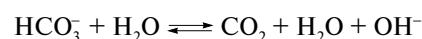
Каковы последствия подкисления природных водных сред. С точки зрения воздействия кислотных выпадений на фито- и агроценозы различают первичные факторы (SO_2 , NO_x) и индуцируемые ими вторичные факторы (озон в тропосфере, образуемый по реакции

$\text{NO}_2 + h\nu \longrightarrow \text{NO} + \text{O}$; $\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \longrightarrow \text{O}_3 + \text{M}^*$, где M — молекула, запасующая энергию; повышение подвижности токсичных для биоты металлов в кислых почвах). Воздействие на растительные сообщества, почвенно-химические процессы и почвенную биоту выражается, например, в нарушении фотосинтеза лиственной кроной, деградации органелл, нарушении липидного синтеза, нарушении корневого транспорта питательных элементов из-за повреждения корневых волосков, углекислотном выщелачивании почв, пород и выносе Ca^{2+} , в снижении биодоступности элементов питания в катионной форме за счет конкурирующего влияния ионов водорода, снижении биодоступности фосфора за счет образования нерастворимых фосфатов алюминия, повышении стабильности фосфорорганических пестицидов.

Наиболее последовательно изучено воздействие подкисления на поверхностные воды. Величина pH контролирует форму существования биогенных элементов. В кислых водах присутствуют токсичные для гидробионтов недиссоциированные формы H_2S , в щелочных — NH_3 . Большие концентрации CO_2 , преобладающего в кислой среде, вредны для растительных (угнетение фотосинтеза из-за блокировки ферментных процессов) и животных организмов (снижение эффективности потребления кислорода, растворенного в воде). Усвоение преобладающего в кислой среде иона H_2PO_4^- энергетически затруднено, поэтому в кислых болотистых водоемах жизнь развивается слабо, гидробионты представлены специфическими адаптированными видами. К числу других последствий снижения величины pH для абиотических и биотических компонентов водных систем следует отнести повышение степени миграции большинства металлов, возрастание содержания токсичных форм Al, Cd, Hg, Pb, снижение содержания фосфора и общих показателей биомассы, нарушение процесса самоочищения вод (понижение скорости разложения некоторых органических веществ, осложнение процессов сорбции и седиментации), изменение видового состава (выпадение сине-зеленых, усиление развития ацидофилов), алюмотоксикоз организмов, биоаккумуляция тяжелых металлов и радионуклидов в количествах, превышающих уровень токсичности для живых организмов, сокращение числа видов, изменение численности и скорости роста. Сильное воздействие испытывают, безусловно, здоровье человека как высшего звена трофической цепи и, кроме того, инженерно-технические сооружения, памятники архитектуры.

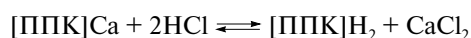
Это далеко не полный перечень последствий подкисления среды, механизм которых может стать предметом отдельного обсуждения, в том числе и с химических позиций.

Каков механизм противостояния изменению реакции среды. Способность противостоять изменению реакции среды при внесении в водную систему сильной кислоты либо щелочи определяется кислотно-основной буферностью природных сред. В поддержании постоянной реакции среды природных вод важную роль играют компоненты кислотности и щелочности, принцип действия которых определяется наличием двух взаимосвязанных равновесных систем: диссоциации и гидролиза (на примере карбонатных равновесий):

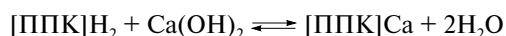


В маломинерализованных природных водах буферность в основном создается карбонатным равновесием, в морских водах в образовании буферности участвует и боратный буфер. Буферность вод противостоит резким суточным и сезонным колебаниям pH за счет изменения интенсивности биохимических процессов, воздействия кислых дождей.

Буферные свойства почвенного раствора также обусловлены карбонатным равновесием, однако значительно большую роль может играть почвенный поглощающий комплекс. Против смещения реакции среды в кислую сторону работают, например, поглощенные основания (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ и др.):



Буферное действие почв против повышения pH может быть связано с их потенциальной кислотностью:



Ответным откликом подстилающей поверхности на атмосферные выпадения сульфатов может быть также сернокислотное выщелачивание почвообразующих пород. Считается, что именно процессы выщелачивания горных пород и гидролиз образующихся солей лежали в основе нейтрализации компонентов кислотности первичного кислого раствора Мирового океана в восстановительных условиях, пока над ним сохранялись кислые вулканические газы (HCl , HF , HBr , HI), и прокладывали путь к современной слабощелочной реакции среды. Состав Мирового океана был сформирован в основном ~200 млн лет назад и мало отличается от современного.

Таким образом, водные системы с их водосборными площадями действуют как некие буферные системы, обладающие способностью предотвращать существенные изменения реакции среды. Если почвы устойчивы к выветриванию, например в случае скального грунта, имеющего мало известняка, водные бассейны обладают низкой буферной способностью. Имеются

подходы к количественному выражению этой способности (например, “закисляющий потенциал” осадка, “критическая нагрузка” для водосборной площади).

Заключение. Таким образом, общим в процессах, определяющих кислотно-основные свойства и буферность конденсированных природных сред (водных сред, иловых отложений, почв), является ведущая роль карбонатной и карбонатно-кальциевой систем, способных изменить степень кислотности вод и актуальную кислотность почв и илов в широких пределах. Своеобразием формирования кислотности почв и илов и их буферности является могущая играть значительно большую роль потенциальная кислотность как результат ионообменной способности почвенного поглощающего комплекса, представляющего собой совокупность органических кислот, минеральных и органоминеральных компонентов почв — носителей обменных позиций.

Подкисление природных сред существенно воздействует на экосистемы, нарушая биодоступность элементов питания, повышая миграционную способность токсичных для биоты элементов, тяжелых металлов, радионуклидов, изменяя видовое разнообразие системы. Механизм же ответной реакции конденсированных природных сред на повышение их кислотности представляет собой эволюционно отработанный за многие миллиарды лет процесс нейтрализации компонентов кислотности при обычном выщелачивании подстилающих пород и гидролизе образующихся солей, а способность противостоять изменению реакции среды в результате совокупности рассмотренных процессов определяется в целом гидрогеологической чувствительностью бассейна к изменению величины рН.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Алекин О.А., Ляхин Ю.И.* Химия океана. Л.: Гидрометеоиздат, 1984. 343 с.
2. Биологические процессы в загрязненных модельных водоемах / Ред. О.Ф. Филенко. М.: Изд-во МГУ, 1984. 192 с.
3. *Драйвер Дж.* Геохимия природных вод. М.: Мир, 1985. 128 с.
4. *Заиков Г.Е., Маслов С.А., Рубайло В.Л.* Кислотные дожди и окружающая среда. М.: Химия, 1991. 123 с.
5. *Орлов Д.С.* Химия почв. М.: Изд-во МГУ, 1992. 400 с.
6. *Перельман А.И.* Геохимия. М.: Высш. шк., 1989. 528 с.
7. *Тарасова Н.П., Кузнецов В.А.* Кислотно-основные равновесия и окислительно-восстановительные процессы в природных водоемах. М., 1988. 53 с.
8. *Яковлева О.Г., Латыпова В.З.* Практикум по химии окружающей среды. Ч. 1.: Физико-химические условия существования веществ в окружающей среде: Кислотно-основные свойства. Казань: Изд-во КГУ, 1995. 58 с.

Рецензенты статьи Д.С. Орлов, Г.В. Лисичкин

* * *

Венера Зиннатовна Латыпова, доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки Республики Татарстан, член-корреспондент Международной академии педагогических наук, зав. кафедрой прикладной экологии Казанского государственного университета. Область научных интересов – электрохимия органических соединений, биогеохимия, экологический мониторинг, экологическая экспертиза, экологическое образование. Автор и соавтор более 250 научных публикаций, в том числе учебных пособий, монографий, изобретений и патентов РФ.