

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ион-молекулярной буферности В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ в равновесии с минеральной фазой **ГИББСИТ**

**Авторами предложен новый теоретический подход для оценки ион-молекулярной буферной емкости ( $\beta_X$ ) в кислотных природных водах в равновесии с минералом гиббсит. Данный подход учитывает оценку  $\beta_H$  и  $\beta_{Al}$ , принимая во внимание доминирование буферности Al. Изучено влияние различных факторов (температуры, pH и концентраций главных компонентов в природных водах) на буферные характеристики исследуемых двухфазных систем.**

## Введение

**В** естественных условиях состав вод регулируется природными процессами, которые поддерживают химическое равновесие между поступающими элементами и выходящими из системы. Сложность состава природных вод (ПВ), содержащих минеральные фазы и большой набор химических соединений обуславливают возможность одновременного протекания различных химических реакций, а также способность твердых фаз минералов поддерживать сравнительно постоянным состав водного раствора. Свойство гетерогенной системы противостоять изменению ее состава, т.е. поддерживать химическое постоянство при воздействии потоков различных веществ природного или антропогенного характера, называют буферностью. В реальных условиях буферность природных гетерогенных водных систем выражается в том, что при потреблении какого-либо элемента из раствора происходит частичное растворение твердых фаз, и состав раствора восстанавливается. Если в ПВ извне попадает излишнее количество каких-либо соединений, то твердые фазы минералов связывают эти вещества, вновь поддерживая постоянство состава. Следовательно, естественная буферность природных систем обусловлена большим количеством одновременно протекающих

## И. Повар\*,

доктор химических наук, заведующий лабораторией, Институт химии АН Республики Молдова

## В. Русу,

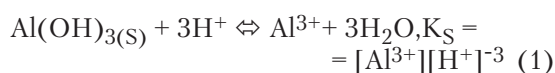
доктор химических наук, главный научный сотрудник, Институт химии АН Республики Молдова



химических реакций между водным раствором и твердыми частицами минералов. Одними из основных физико-химических факторов, определяющих устойчивость водных систем в изменяющихся условиях природной среды или при антропогенной деятельности, являются: (1) химический состав и физико-химические свойства объектов окружающей среды; (2) буферность вод и минералов; (3) их кислотно-восстановительная функция. Таким образом, ПВ в равновесии с минеральными фазами не только геохимически аккумулируют компоненты загрязнений, но и выступает как природный буфер, контролирующий перенос химических элементов и соединений и обладающий способностью снижать негативное влияние загрязняющих веществ на растительные и животные организмы. ПВ характеризуются понятием ион-молекулярной буферности, что аналогично понятию кислотно-основной

\* Адрес для корреспонденции: [ipovar@yahoo.ca](mailto:ipovar@yahoo.ca)

буферности. Другим и словами, ПВ забуферены не только по отношению к концентрации иона водорода, но и по отношению к концентрациям других растворенных компонентов ПВ. Процессы растворения и ионного обмена, комплексообразования, а также биологической активности являются ион-молекулярными буферными системами. Многие малорастворимые компоненты природных водных систем, такие как минералы, глины и магматические породы, вносят значительный вклад в буферность данных систем по отношению к рН и другим рХ (где Х – любой ион,  $pX = -\log[X]$ ). Таким образом, понятие буферной емкости (или буферной интенсивности) может быть расширено и использовано для предсказания устойчивости водных систем по отношению к любым другим ионам либо нейтральным (молекулярным) соединениям. Буферность гетерогенных систем минерал – насыщенный раствор зависит от химического состава водного раствора, а также от состава и свойств минеральных фаз. Поскольку алюминий содержится во многих минералах и породах, он присутствует практически во всех поверхностных водах. Средняя концентрация алюминия в речных водах равна  $8,9 \cdot 10^{-7}$  моль·л<sup>-1</sup> с диапазоном от  $3,7 \cdot 10^{-7}$  до  $9,3 \cdot 10^{-5}$  моль·л<sup>-1</sup> [1]. При повышении кислотности вод (еще до критического порога выживания водной биоты, например, для моллюсков таким порогом является рН 6,0 для окуней – рН 4,5) в ней быстро нарастает содержание алюминия за счет взаимодействия гидроксида алюминия природных пород с кислотой:



В уравнении (1) через  $K_S$  обозначена константа равновесия (произведение растворимости).

Даже небольшая концентрация ионов алюминия смертельна для рыб. В то же время фосфаты, обеспечивающие развитие фитопланктона и другой водной растительности, соединяясь с алюминием, становятся недоступными этим организмам.

Несмотря на то, что понятие буферной емкости по отношению ко всем компонентам твердой фазы имеет очевидное значение для оценки устойчивости состава ПВ в присутствии минеральных фаз, в настоящее время существует ограниченное число работ, посвященных данному вопросу [2-8]. В литературе изложены определенные попытки теоретического обоснования буферного действия гетерогенных систем по отношению к иону водорода в качестве основной переменной

**Ключевые слова:**

буферная емкость,  
гиббсит,  
природные воды

(*master variable*). К примеру, авторы [2] вывели уравнение буферной емкости по протону на основании классической системы уравнений материального баланса и электронейтральности. Последние уравнения по своей сущности не позволяют получить общее выражение  $\beta_i^S$  для широкого круга рассматриваемых гетерогенных систем. К тому же, авторами [2] при выводе математических выражений сделан ряд ограничивающих допущений.

## Материалы и методы исследования

**В** настоящей работе в качестве критерия для количественной оценки интенсивности буферного действия исследуемых многокомпонентных гетерогенных систем использована выведенная нами величина буферной емкости  $\beta_i^S$  (индекс S указывает на присутствие твердой фазы), которая может быть определена как частная производная:

$$\beta_i^S = \left( \frac{\partial C_i^0}{\partial \ln[i]} \right)_{C_j^0 (j \neq i)} \quad (2)$$

где  $C_i^0$  и  $[i]$  – соответственно, начальная концентрация в гетерогенной смеси и равновесная концентрация в растворе компонента  $i$  твердой фазы; подстрочный индекс  $C_j^0$  показывает, что начальные концентрации остальных компонентов в смеси остаются постоянными.

Помимо процесса растворения гиббсита (1), рассмотрим набор возможных равновесий в системе «минеральная фаза – натуральная вода», представленный в *табл. 1*.

Условия материального баланса в данной системе могут быть сформулированы на основе метода остаточных концентраций (уравнения 3-9) [6, 7, 9]. Для удобства записи заряды частиц были опущены. Величины  $C_i^0$  и  $C_i^r$  в уравнениях (3)–(8) представляют собой, соответственно, аналитические и остаточные концентрации компонента  $i$  в рассматриваемой гетерогенной системе [6]. В уравнении (9) через  $C_H^0$  обозначен избыток ионов  $\text{H}^+$  по отношению к гидроксил-ионам в двухфазной смеси  $C_H^0 = -C_{\text{OH}}^0$  [6]. Ниже представлен вывод уравнений для определения величины буферной емкости  $\beta_i^S$ .

$$C_{Al}^0 = C_{Al}^r + \Delta C_{Al} = \sum_{i=0} \sum_{j=1} i [Al_i(\text{OH})_j] + \sum_{j=1} [AlF_j] + [AlSO_4] + [Al(\text{SO}_4)_2] + [AlOrg] + [AlHOrg] + [AlH_2PO_4] + \Delta C_{Al} \quad (3)$$

$$C_F^0 = [F] + [HF] + \sum_{j=1} j [AlF_j] \quad (4)$$

$$C_{SO_4}^0 = [SO_4] + [AlSO_4] + 2[Al(\text{SO}_4)_2] \quad (5)$$

**Таблица 1**

Константы равновесия и значения энтальпий  $\Delta H$  [2]

Уравнения реакций	logK	$\Delta H$ , кал·моль <sup>-1</sup>	Символ
$Al^{3+} + H_2O = AlOH^{2+} + H^+$	-4,99	11900	$K_1$
$Al^{3+} + 2H_2O = Al(OH)_2^+ + 2H^+$	-10,00	22000	$K_2$
$Al^{3+} + 4H_2O = Al(OH)_4^- + 4H^+$	-23,00	44060	$K_4$
$Al(OH)_3(s) + 3H^+ = Al^{3+} + 3H_2O$	9,35	-22800	$K_S$
$Al^{3+} + F^- = AlF^{2+}$	7,02	1100	$K_{f1}$
$Al^{3+} + 2F^- = AlF_2^+$	12,76	2000	$K_{f2}$
$Al^{3+} + 3F^- = AlF_3$	17,03	2500	$K_{f3}$
$Al^{3+} + 4F^- = AlF_4^-$	19,73	2200	$K_{f4}$
$Al^{3+} + 5F^- = AlF_5^{2-}$	20,92	1800	$K_{f5}$
$Al^{3+} + SO_4^{2-} = AlSO_4^+$	3,01	2150	$K_{S1}$
$Al^{3+} + 2SO_4^{2-} = Al(SO_4)_2^-$	4,90	2840	$K_{S2}$
$Al^{3+} + Org^{3-} = AlOrg$	8,39	-1	$K_{O1}$
$Al^{3+} + H^+ + Org^{3-} = AlHOrg^+$	13,09	-	$K_{O2}$
$Org^{3-} + H^+ = HOrg^{2-}$	6,83	-	$K_{g1}$
$Org^{3-} + 2H^+ = H_2Org^-$	12,73	-	$K_{g2}$
$Org^{3-} + 3H^+ = H_3Org$	14,49	-	$K_{g3}$
$H^+ + F^- = HF$	3,17	3460	$K_{HF}$
$H_2O = H^+ + OH^-$	-14,00	13340	$K_W$
$2Al^{3+} + 2H_2O = Al_2(OH)_4^{2+} + 2H^+$	-6,3	-	$K_{P1}$
$3Al^{3+} + 4H_2O = Al_3(OH)_5^{3+} + 4H^+$	-12,1	-	$K_{P2}$
$Al^{3+} + H_2PO_4^- = AlH_2PO_4^{2+}$	3,1	-	$K_{PO_4}$
$PO_4^{3-} + H^+ = HPO_4^{2-}$	12,0	-	$K_{PO_4,1}$
$PO_4^{3-} + 2H^+ = H_2PO_4^-$	19,21	-	$K_{PO_4,2}$
$PO_4^{3-} + 3H^+ = H_3PO_4$	21,36	-	$K_{PO_4,3}$
$CO_3^{2-} + H^+ = HCO_3^-$	10,33	3617	$K_{C1}$
$CO_3^{2-} + 2H^+ = H_2CO_3$	16,68	5864	$K_{C2}$

<sup>1</sup> Примечание: знак «-» указывает на отсутствие экспериментальных данных.

$$C_{Org}^0 = \sum_{m=0} [H_m Org] + [AlH Org] + [Al Org] \quad (6)$$

$$C_{CO_3}^0 = [CO_3] + [HCO_3] + [H_2CO_3] \quad (7)$$

$$C_{PO_4}^0 = \sum_{l=0} [H_l PO_4] + [AlH_2 PO_4] \quad (8)$$

$$C_H^0 = C_H^r + \Delta C_H = [H] - [OH] - \sum_{i=1} \sum_{j=1} j [Al_i(OH)_j] + [AlH Org] + 2[AlH_2 PO_4] + [HF] + \sum_{m=1} m [H_m Org] + \Delta C_H + [HCO_3] + 2[H_2CO_3] + \sum_{l=1} l [H_l PO_4] \quad (9)$$

Вывод выражения буферной емкости по отношению к протону:

$$\beta_H^S = \left( \frac{\partial C_H^0}{\partial \ln[H]} \right)_{C_j^0} = \tilde{h} + 3\tilde{i} + \frac{\partial \Delta C_H}{\partial \ln[H]} + \frac{\partial \Delta C_H}{\partial \ln[H]} + \left( [AlH Org] + \sum_{m=1} m [H_m Org] \right) \frac{\partial \ln[Org]}{\partial \ln[H]} + \left( 2[AlH_2 PO_4] + \sum_{l=1} l [H_l PO_4] \right) \frac{\partial \ln[PO_4]}{\partial \ln[H]} + [HF] \frac{\partial \ln[F]}{\partial \ln[H]} + \left( [HCO_3] + 2[H_2CO_3] \right) \frac{\partial \ln[CO_3]}{\partial \ln[H]} \quad (10)$$

Где:

$$\tilde{h} = [H] + [OH] + \sum_{i=1} \sum_{j=1} j^2 [Al_i(OH)_j] + [AlH Org] + 4[AlH_2 PO_4] + [HF] + \sum_{m=1} m^2 [H_m Org] + [HCO_3] + 4[H_2CO_3] + \sum_{l=1} l^2 [H_l PO_4] \quad (11)$$

$$\tilde{i} = - \sum_{i=1} \sum_{j=1} ij [Al_i(OH)_j] + [AlH Org] + 2[AlH_2 PO_4] \quad (12)$$

При выводе уравнения (10) учитывались следующие соотношения:

$$\frac{\partial [H]}{\partial \ln[H]} = [H] \frac{\partial \ln[H]}{\partial \ln[H]} = [H],$$

$$\frac{\partial [OH]}{\partial \ln[H]} = [OH] \frac{\partial \ln(K_W [H]^{-1})}{\partial \ln[H]} = -[OH],$$

$$\frac{\partial \ln[Al]}{\partial \ln[H]} = \frac{\partial \ln(K_S [H]^3)}{\partial \ln[H]} = 3,$$

поскольку  $\frac{\partial \ln K_S}{\partial \ln[H]} = 0$ .

Дифференцирование уравнений (4) – (8) по  $\ln[H]$ , для определения частных производных



$$\frac{\partial \ln[Org]}{\partial \ln[H]}, \frac{\partial \ln[PO_4]}{\partial \ln[H]}, \frac{\partial \ln[F]}{\partial \ln[H]} \text{ и } \frac{\partial \ln[CO_3]}{\partial \ln[H]} : \left( \frac{\partial C_F^0}{\partial \ln[H]} \right)_{C_H^0, C_{Al}^0} = 0 =$$

$$= \left( [F] + [HF] + \sum_{j=1} j^2 [AlF_j] \right) \frac{\partial \ln[F]}{\partial \ln[H]} + [HF] + 3 \sum_{j=1} j [AlF_j]$$

откуда

$$\frac{\partial \ln[F]}{\partial \ln[H]} = - \frac{[HF] + 3 \sum_{j=1} j [AlF_j]}{[F] + [HF] + \sum_{j=1} j^2 [AlF_j]} \quad (13)$$

$$\left( \frac{\partial C_{SO_4}^0}{\partial \ln[H]} \right)_{C_{Al}^0} = 0 = ([SO_4] + [AlSO_4] + 4[Al(SO_4)_2]) \frac{\partial \ln[SO_4]}{\partial \ln[H]} +$$

$$+ 3([AlSO_4] + 2[Al(SO_4)_2]),$$

$$\frac{\partial \ln[SO_4]}{\partial \ln[H]} = - \frac{3([AlSO_4] + 2[Al(SO_4)_2])}{[SO_4] + [AlSO_4] + 4[Al(SO_4)_2]} \quad (14)$$

$$\left( \frac{\partial C_{Org}^0}{\partial \ln[H]} \right)_{C_{Al}^0, C_H^0} = 0 = C_{Org}^0 \frac{\partial \ln[Org]}{\partial \ln[H]} + \sum_{m=1} m [H_m Org] + [AlH Org] +$$

$$+ 3([AlOrg] + [AlH Org]),$$

$$\frac{\partial \ln[Org]}{\partial \ln[H]} = - \frac{\sum_{m=1} m [H_m Org] + 3[AlOrg] + 4[AlH Org]}{C_{Org}^0} \quad (15)$$

$$\left( \frac{\partial C_{CO_3}^0}{\partial \ln[H]} \right)_{C_H^0} = 0 = [HCO_3] + 2[H_2CO_3] + C_{CO_3}^0 \frac{\partial \ln[CO_3]}{\partial \ln[H]},$$

$$\frac{\partial \ln[CO_3]}{\partial \ln[H]} = - \frac{[HCO_3] + 2[H_2CO_3]}{C_{CO_3}^0} \quad (16)$$

$$\left( \frac{\partial C_{PO_4}^0}{\partial \ln[H]} \right)_{C_{Al}^0, C_H^0} = 0 = C_{PO_4}^0 \frac{\partial \ln[PO_4]}{\partial \ln[H]} + \sum_{l=1} l [H_l PO_4] +$$

$$+ 2[AlH_2 PO_4] + 3[AlH_2 PO_4],$$

$$\frac{\partial \ln[PO_4]}{\partial \ln[H]} = - \frac{\sum_{l=1} l [H_l PO_4] + 5[AlH_2 PO_4]}{C_{PO_4}^0} \quad (17)$$

Преобразование уравнения (3) и определение частной производной

$$\frac{\partial \Delta C_H}{\partial \ln[H]}$$

в уравнении (10):

$$C_{Al}^0 = \sum_{i=0} \sum_{j=1} i [Al_i(OH)_j] + \sum_{j=1} [AlF_j] + \sum_{k=1} [Al(SO_4)_k] + \\ + [AlHOrg] + [AlOrg] + [AlH_2PO_4] - \frac{1}{3} \Delta C_H \quad (18)$$

$$\left( \frac{\partial C_{Al}^0}{\partial \ln[H]} \right)_{C_j^0} = 0 = 3\tilde{m} + \tilde{i} + \sum_{j=1} j [AlF_j] \frac{\partial \ln[F]}{\partial \ln[H]} + ([SO_4] + [AlSO_4] + 2[Al(SO_4)_2]) \frac{\partial \ln[SO_4]}{\partial \ln[H]} + \\ + ([AlOrg] + [AlHOrg]) \frac{\partial \ln[Org]}{\partial \ln[H]} + [AlH_2PO_4] \frac{\partial \ln[PO_4]}{\partial \ln[H]} - \frac{1}{3} \frac{\partial \Delta C_H}{\partial \ln[H]}, \quad (19)$$

где через  $\tilde{m}$  обозначено выражение:

$$\tilde{m} = \sum_{i=0} \sum_{j=1} i^2 [Al_i(OH)_j] + \sum_{j=1} [AlF_j] + [AlSO_4] + [Al(SO_4)_2] \\ + [AlOrg] + [AlHOrg] + [AlH_2PO_4] \quad (20)$$

В отсутствии полиядерных комплексов, т.е.  $i=1$ , величина  $\tilde{m}$  совпадает с аналитической концентрацией алюминия в водном растворе. Из соотношения (19) получаем:

$$\frac{\partial \Delta C_H}{\partial \ln[H]} = 9\tilde{m} + 3\tilde{i} + 3 \sum_{j=1} j [AlF_j] \frac{\partial \ln[F]}{\partial \ln[H]} + 3([AlSO_4] + 2[Al(SO_4)_2]) \frac{\partial \ln[SO_4]}{\partial \ln[H]} + \\ + 3([AlOrg] + [AlHOrg]) \frac{\partial \ln[Org]}{\partial \ln[H]} + 3[AlH_2PO_4] \frac{\partial \ln[PO_4]}{\partial \ln[H]} \quad (21)$$

Подставляя уравнение (21) в выражение (10), с учетом производных (13)-(17), окончательно получаем:

$$\beta_H^S = \tilde{h} + 6\tilde{i} + 9\tilde{m} - \frac{\left( \sum_{l=1} l [H_lPO_4] + 5[AlH_2PO_4] \right)^2}{C_{PO_4}^0} - \frac{([HCO_3] + 2[H_2CO_3])^2}{C_{CO_3}^0} - \\ - \frac{\left( \sum_{m=1} m [H_mOrg] + 3[AlOrg] + 4[AlHOrg] \right)^2}{C_{Org}^0} - \frac{9([AlSO_4] + 2[Al(SO_4)_2])^2}{[SO_4] + [AlSO_4] + 4[Al(SO_4)_2]} - \frac{\left( [HF] + 3 \sum_{j=1} j [AlF_j] \right)^2}{[F] + [HF] + \sum_{j=1} j^2 [AlF_j]} \quad (22)$$

Аналогичным образом можно доказать, что для буферной емкости по отношению к алюминию справедливо выражение:

$$\beta_{Al}^S \equiv \left( \frac{\partial C_{Al}^0}{\partial \ln[Al]} \right)_{C_j^0} = \frac{1}{9} \tilde{h} + \frac{2}{3} \tilde{i} + \tilde{m} - \frac{\left( \frac{1}{3} \sum_{l=1} l [H_lPO_4] + \frac{5}{3} [AlH_2PO_4] \right)^2}{C_{PO_4}^0} - \frac{([HCO_3] + 2[H_2CO_3])^2}{9C_{CO_3}^0} - \\ - \frac{\left( \frac{1}{3} \sum_{m=1} m [H_mOrg] + [AlOrg] + \frac{4}{3} [AlHOrg] \right)^2}{C_{Org}^0} - \frac{([AlSO_4] + 2[Al(SO_4)_2])^2}{[SO_4] + [AlSO_4] + 4[Al(SO_4)_2]} - \frac{\left( \frac{1}{3} [HF] + \sum_{j=1} j [AlF_j] \right)^2}{[F] + [HF] + \sum_{j=1} j^2 [AlF_j]} \quad (23)$$

ется вывод выражения буферной емкости по отношению к протону (детальная методика вывода аналогичного выражения для малорастворимой соли состава  $M_m A_n(S)$  представлена в работе [6]. Для определения частных производных

$$\frac{\partial \ln[Org]}{\partial \ln[H]}, \frac{\partial \ln[PO_4]}{\partial \ln[H]}, \frac{\partial \ln[F]}{\partial \ln[H]} \text{ и } \frac{\partial \ln[CO_3]}{\partial \ln[H]}$$

уравнения (4)–(8) были продифференцированы по  $\ln[H]$  (уравнения 13-17), учитывая, что соответствующие аналитические концентрации компонентов  $i$  в рассматриваемой гетерогенной системе не зависят от рН. С учетом стехиометрического состава твердой фазы:

$$3\Delta C_{Al} = \Delta C_{OH} = -\Delta C_H,$$

уравнение (3) было преобразовано в виде уравнения (18) и, после дифференцирования по  $\ln[H]$ , определяется частная производная

$$\frac{\partial \Delta C_H}{\partial \ln[H]}$$

в уравнении (10). После преобразования уравнения (19), получаем окончательные выражения для буферной емкости  $\beta_H^S$ , уравнения (22) и (23).

Сравнивая уравнения (22) и (23), обнаруживаем следующее взаимоотношение между буферными емкостями гетерогенных систем «насыщенный водный раствор-гипсит  $Al(OH)_3(S)$ »:

$$\beta_H^S = 9\beta_{Al}^S \quad (24)$$

В случае образования малорастворимого гидроксида состава  $M(OH)_n(S)$  соотношение (24) можно обобщить [6, 9]:

$$\beta_H^S = n^2 \beta_M^S \quad (25)$$

Таким образом, исследуемая система, содержащая твердую фазу гипсит, проявляет буферные свойства по отношению к обоим его компонентам, причем, как следует из уравнений (24) и (25), буферные емкости взаимно пропорциональны. Уравнения (22) и (23) позволяют оценить буферное действие гетерогенной системы по отношению к компонентам твердой фазы на основе констант равновесия, представленных в табл. 1. Отметим, что полученные соотношения справедливы только в присутствии твердой фазы. Область устойчивости последней определяется на основе термодинамического анализа равновесий в исследуемых системах [6, 7].

## Результаты и их обсуждение

На рис. 1-3 представлены результаты расчетов буферной емкости  $\beta_H^S$  как функции (рН) для различных составов гетерогенной смеси. Очевидно, что с увеличением общей концентрации  $C_{Al}^0$  (рис. 1) увеличивается область буферного действия вследствие расширения диапазона рН термодинамической устойчивости твердой фазы. На рис. 2 представлены кривые буферных емкостей отдельных компонентов гетерогенной смеси, рассчитанных по уравнениям:

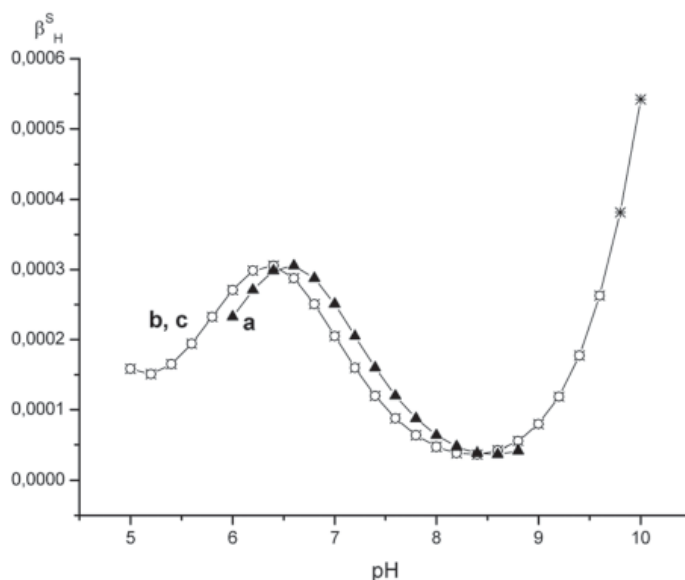


Рис. 1. Кривые зависимости буферной емкости  $\beta_H^S$  от рН для системы насыщенный водный раствор – гипсит. Концентрации (моль/дм<sup>3</sup>):  $C_{Org}^0$ ,  $C_{PO_4}^0$ ,  $C_{SO_4}^0 = 1 \cdot 10^{-4}$ ,  $C_F^0 = 5 \cdot 10^{-6}$ ,  $C_{CO_3}^0 = 1 \cdot 10^{-3}$ ,  $C_{Al}^0$ : а –  $1 \cdot 10^{-3}$ , б –  $1 \cdot 10^{-4}$ , в –  $1 \cdot 10^{-5}$ .

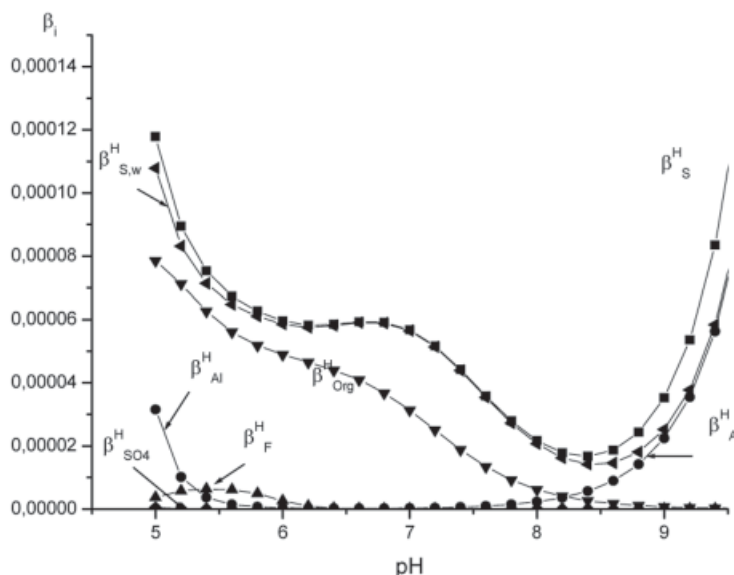
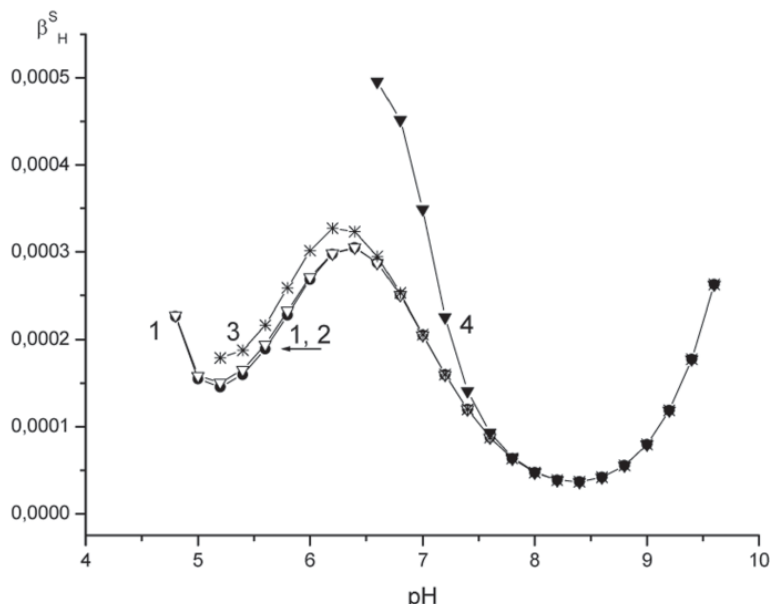


Рис. 2. Вклад отдельных компонентов гетерогенной смеси  $\beta_i$  (состав приведен в тексте) в общую буферную емкость  $\beta_H^S$ . Величина  $\beta_{H,WS}$  обозначает буферную емкость  $\beta_H^S$  без учета вклада  $[H^+]$  и  $[OH^-]$ .



**Рис. 3.** Кривые зависимости буферной емкости  $\beta_H^S$  от рН для системы насыщенный водный раствор – гиббсит. Концентрации (моль/дм<sup>3</sup>):  $C_{Al}^0, C_{Org}^0, C_{PO_4}^0, C_{SO_4}^0 = 1 \cdot 10^{-4}, C_{CO_3}^0 = 1 \cdot 10^{-3}, C_F^0$ : 1 –  $5 \cdot 10^{-7}$ , 2 –  $5 \cdot 10^{-6}$ , 3 –  $5 \cdot 10^{-5}$ , 4 –  $5 \cdot 10^{-4}$ .

$$\beta_H^{Al} = \tilde{h}_{Al} + 6\tilde{i}_{Al} + 9\tilde{m}_{Al} \quad (26)$$

где

$$\tilde{h}_{Al} = \sum_{i=1} \sum_{j=1} j^2 [Al_i(OH)_j], \quad \tilde{i}_{Al} = -\sum_{i=1} \sum_{j=1} ij [Al_i(OH)_j]$$

$$\text{и} \quad \tilde{m}_{Al} = \sum_{i=0} \sum_{j=1} i^2 [Al_i(OH)_j]$$

$$\beta_H^F = \tilde{h}_F + 9\tilde{m}_F - \frac{\left( [HF] + 3 \sum_{j=1} j [AlF_j] \right)^2}{[F] + [HF] + \sum_{j=1} j^2 [AlF_j]} \quad (27)$$

$$\text{где} \quad \tilde{h}_F = [HF] \quad \text{и} \quad \tilde{m}_F = \sum_{j=1} [AlF_j].$$

$$\beta_H^{Org} = \tilde{h}_{Org} + 6\tilde{i}_{Org} + 9\tilde{m}_{Org} - \frac{\left( \sum_{m=1} m [H_m Org] + 3[AlOrg] + 4[AlHOrg] \right)^2}{C_{Org}^0} \quad (28)$$

Здесь

$$\tilde{h}_{Org} = \sum_{m=1} m^2 [H_m Org] + [AlHOrg], \quad \tilde{i}_{Org} = [AlHOrg],$$

$$\text{и} \quad \tilde{m}_{Org} = [AlOrg] + [AlHOrg].$$

$$\beta_H^{SO_4} = 9\tilde{m}_{SO_4} - \frac{9([AlSO_4] + 2[Al(SO_4)_2])^2}{[SO_4] + [AlSO_4] + 4[Al(SO_4)_2]}$$

$$\tilde{m}_{SO_4} = [AlSO_4] + [Al(SO_4)_2] \quad (29)$$

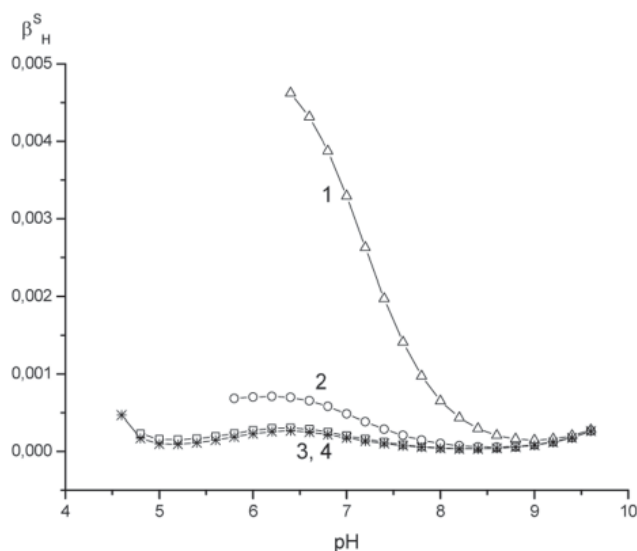
Для расчетов использовали следующий состав гетерогенной смеси:  $C_{Al}^0 = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_F^0 = 5 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_{Org}^0 = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_{PO_4}^0 = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_{SO_4}^0 = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> и  $C_{CO_3}^0 = 1 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>. Отметим, что влиянием ионов водорода  $H^+$  в исследуемом интервале рН можно пренебречь, а ионы  $OH^-$  оказывают воздействие на величину  $\beta_H^S$  лишь при рН > 8,5.

Ионы алюминия и его гидроксокомплексы имеют значительный вклад в кислых растворах до рН 5,5 и при рН > 8 вследствие преобладания устойчивого анионного гидроксокомплекса  $Al(OH)_4^-$ .

Величина  $\beta_H^F$  имеет определенный вклад в интервале рН от 5 до 6, а величиной  $\beta_H^{SO_4}$  можно пренебречь во всей области значений рН. Весьма весомый вклад в значение общей буферной емкости  $\beta_H^S$  имеет величина  $\beta_H^{Org}$  вплоть до рН 8. При концентрации фторида  $C_F^0 > 5 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> величина  $\beta_H^S$  резко возрастает в области значений рН растворения-образования гиббсита с одновременным сужением общего диапазона рН буферного действия (рис. 3). Как видно из рис. 4, такой же эффект наблюдается при увеличении  $C_{Org}^0$ , причем буферная емкость может возрастать в данном случае в несколько раз.

На рис. 5 представлены зависимости  $\beta_H^S(\text{рН})$  для различных концентраций карбонат-иона. Для учета вклада равновесий с участием карбонат-иона в общую буферную емкость  $\beta_H^S$  рассчитаем отдельно величину  $\beta_H^{CO_3}$ . В этом случае выражение для  $\tilde{h}$  (11) значительно упрощается

$$\tilde{h}_{CO_3} = [H] + [OH] + [HCO_3] + 4[H_2CO_3] \quad (30)$$



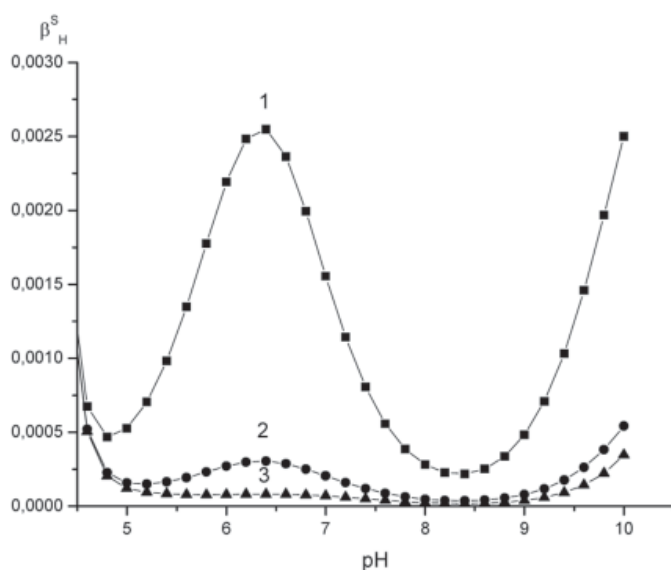
**Рис. 4.** Кривые зависимости буферной емкости  $\beta_H^S$  от рН для системы насыщенный водный раствор – гиббсит. Концентрации (моль/дм<sup>3</sup>):  $C_{Al}^0, C_{PO_4}^0, C_{SO_4}^0 = 1 \cdot 10^{-4}, C_F^0 = 5 \cdot 10^{-6}, C_{CO_3}^0 = 1 \cdot 10^{-3}, C_{Org}^0$ : 1 –  $1 \cdot 10^{-2}$ , 2 –  $1 \cdot 10^{-3}$ , 3 –  $1 \cdot 10^{-4}$ , 4 –  $1 \cdot 10^{-5}$ .

$$\text{и } \beta_H^{CO_3} = \tilde{h}_{CO_3} - \frac{([HCO_3] + 2[H_2CO_3])^2}{C_{CO_3}^0} \quad (31)$$

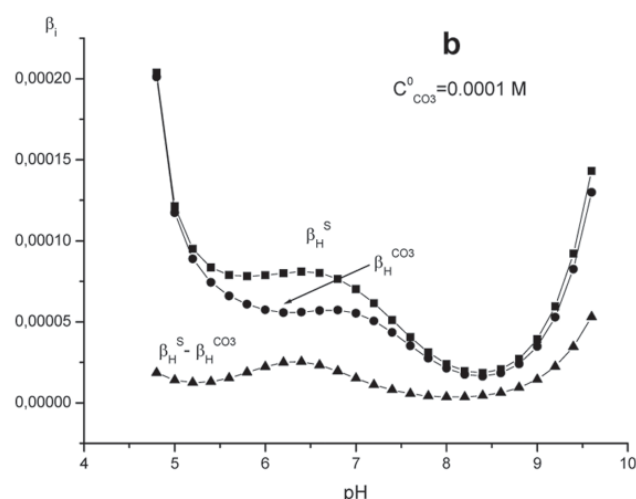
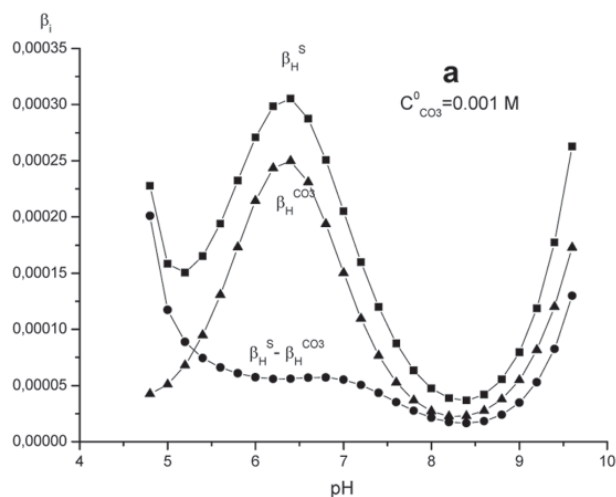
Сравнение кривых, рассчитанных по уравнениям (22) и (31) показывает, что равновесия с участием  $CO_3^{2-}$  имеют существенный вклад в величину  $\beta_H^S$  при  $C_{CO_3}^0 > 1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> (рис. 6а и 6б). О вкладе отдельных химических форм можно судить по диаграммам гетерогенных химических равновесий, обсуждаемых в работе [7].

Анализ полученных данных, представленных на рис. 1-5, с учетом взаимоотношения

↓ **Рис. 5.** Кривые зависимости буферной емкости  $\beta_H^S$  от рН для системы насыщенный водный раствор – гиббсит. Концентрации (моль/дм<sup>3</sup>):  $C_{Al}^0$ ,  $C_{PO_4}^0$ ,  $C_{SO_4}^0$ ,  $C_{Org}^0 = 1 \cdot 10^{-4}$ ,  $C_F^0 = 5 \cdot 10^{-6}$ ,  $C_{CO_3}^0$ : 1 –  $1 \cdot 10^{-2}$ , 2 –  $1 \cdot 10^{-3}$ , 3 –  $1 \cdot 10^{-4}$ .



↓ **Рис. 6.** Зависимости от рН общей буферной емкости  $\beta_H^S$ , буферной емкости по карбонату  $\beta_H^{CO_3}$  и их разницы  $\beta_H^S - \beta_H^{CO_3}$ . Концентрации (моль/дм<sup>3</sup>):  $C_{Al}^0$ ,  $C_{Org}^0$ ,  $C_{PO_4}^0$ ,  $C_{SO_4}^0 = 1 \cdot 10^{-4}$ ,  $C_F^0 = 5 \cdot 10^{-6}$ ,  $C_{CO_3}^0$ : а –  $1 \cdot 10^{-3}$ , б –  $1 \cdot 10^{-4}$ .



(24) позволяет заключить, что исследуемая гетерогенная система обладает значительной буферной емкостью и по отношению к алюминию.

Нами был также изучено влияние температуры на величину буферной емкости. Результаты расчетов приведены на рис. 7. Константы равновесия для различных температур были оценены на основании уравнения Van't Hoff:

$$\log K_2 = \log K_1 + (1/T_1 - 1/T_2) \Delta H / 2.303 R$$

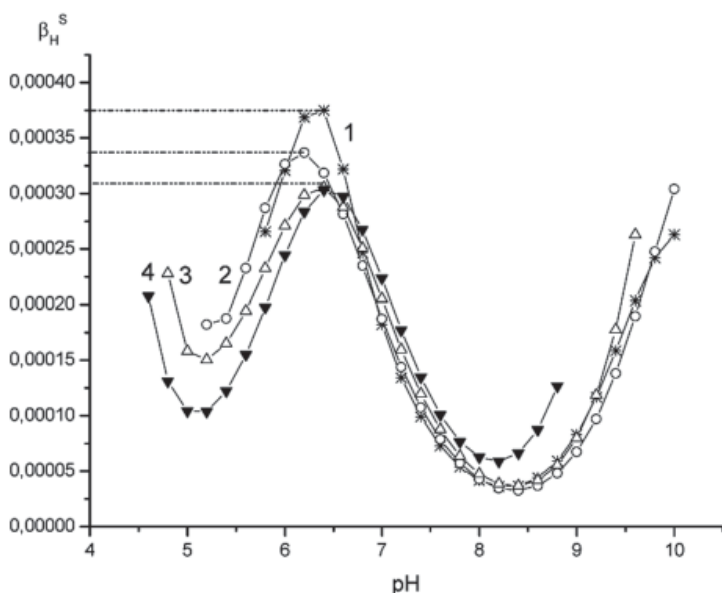
Соответствующие значения энтальпий  $\Delta H$  представлены в табл. 1. Значение  $T_1$  было выбрано равным  $298 = 25^\circ C$ . Было использовано допущение, что температура незначительно влияет на значения  $\Delta H$  внутри исследованного интервала температур.

Анализ кривых на рис. 7 показывает, что буферная емкость увеличивается с понижением температуры, при этом интервал рН 5,5-7,0 максимальных значений буферной емкости смещается незначительно.

Сравнив результаты расчетов  $\Delta G_r$  [7] со значениями  $\beta_i^S$  видно, что буферная емкость возрастает с увеличением растворимости твердой фазы, т.е. остаточной концентрации ионов в растворе. Автором [6] замечено, что при рН полного растворения осадка буферная емкость изменяется скачкообразно. Отметим, что полученные нами данные хорошо согласуются с экспериментальными значениями буферной емкости  $\beta_i^S$ , представленными в работе [2], однако их непосредственное сравнение невозможно из-за отсутствия экспериментальных значений рН в указанной ссылке.

Таким образом, ПВ в равновесии с минеральными фазами обладают значительным потенциальным резервом, посредством которого регулируется равновесие и поддерживается постоянным один из его параметров.





**Рис. 7.** Кривые зависимости буферной емкости  $\beta_H^S$  от pH для системы насыщенный водный раствор – гиббит при разных температурах,  $t$  °C: -5 (1), +10 (2), +25 (3) и +40 (4). Концентрации (моль/дм<sup>3</sup>):  $C_{Al}^0$ ,  $C_{Org}^0$ ,  $C_{PO_4}^0$ ,  $C_{SO_4}^0 = 1 \cdot 10^{-4}$ ,  $C_F^0 = 5 \cdot 10^{-6}$ ,  $C_{CO_3}^0 = 1 \cdot 10^{-3}$

## Заключение

**Н**а основе метода остаточных концентраций выведены оригинальные математические выражения для количественного расчета буферных емкостей по отношению к обоим компонентам минеральной фазы. Было изучено влияние различных факторов (температура, pH и концентрации основных компонентов в ПВ) на значения буферных емкостей исследуемых гетерогенных систем. Установлено, что ПВ в равновесии с гиббитом обладают определенным потенциальным резервом, посредством которого регулируется равновесие и поддерживается постоянным один из его параметров. Присутствие лигандов, образующих устойчивые комплексы с ионами твердой фазы, способствует усилению буферного действия гетерогенных систем. Представленный подход можно исполь-

зовать для исследования буферного действия в случае образования одной или нескольких других твердых фаз в ПВ.

## Литература

1. Examination of Water for Pollution Control. A Reference Handbook, Pergamon Press, 1982. V. 2, P. 54.
2. Bi S. Chemical equilibrium calculation for evaluating the buffer capacity of acidic natural water equilibria with the mineral phase gibbsite / Bi S. and Yin W. // *Analyst*, 1995. V. 120. P. 2805-2811.
3. Charykov A.K. Karbonovye kysloty i karboksilatnye komplekсы v himicheskom analize / A.K. Charykov, N.N. Osipov. Khimiya: Leningrad, 1991, P. 204-207
4. Fishtik I. Buffer Capacity in Multiple Chemical Reaction Systems Involving Solid Phases / Fishtik I. and Povar I // *Can. J. Chem.*, 2006. V. 84. P. 1036-1044.
5. Pfenndt L. B. Two-phase liquid and solid-liquid pH buffers based on solubility equilibria: Theoretical considerations // *Analyst*. 1995. V. 120. P. 2129-2144.
6. Povar I. Buffer properties of heterogeneous systems containing sparingly soluble acids and metal hydroxides // *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1996. V. 41. P. 1167-1172.
7. Повар И. Новый тип диаграмм распределения растворимых и нерастворимых форм алюминия в натуральных гетерогенных водных системах / Повар И., Русу В. // *Вода: химия и экология*, 2011, №1, С. 44-50.
8. Stumm W. Aquatic Chemistry. / Stumm W. and Morgan J.J. Wiley-Interscience, New York. 1981, С. 113.
9. Повар И.Г. Буферные свойства гетерогенных водно-солевых систем по отношению к компонентам малорастворимого осадка // *Журн. неорган. Химии*, 20006 Т. 45, С. 1632-1636.

I. Povar, V. Rusu

## THEORETICAL ASPECTS OF ION-MOLECULE BUFFER CAPACITY IN NATURAL WATERS IN EQUILIBRIUM WITH GIBBSITE

**N**ew theoretical approach has been developed for ion-molecule buffer capacity estimation,  $\beta_X$ , in acid natural waters in equilibrium with gibbsite. The approach includes buffer estimation  $\beta_H$

and  $\beta_{Al}$  in natural waters, taking into consideration dominance of Al buffer value. Influence of different factors such as temperature, pH, and main component concentration on buffer

characteristics of two-phase systems has been studied.

**Key words:** buffer capacity, gibbsite, natural waters