

РЕГИОНАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ИЗУЧЕНИЯ ПРИРОДЫ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ

УДК 551.5:504.3.064.36:550.4(571.121)

М. П. ТЕНТЮКОВ

ИОННЫЕ ФОРМЫ ЖЕЛЕЗА ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД КАК ИНДИКАТОРЫ ЭРОЗИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ЛАНДШАФТОВ (ЦЕНТРАЛЬНЫЙ ЯМАЛ)

Проанализировано распределение ионных форм железа в пробах речных вод и мерзлотной верховодки на ключевых участках, прилегающих к Бованенковскому газоконденсатному месторождению. Выполнены расчеты мольных процентных долей вероятных форм железа, находящихся в равновесии с закисным и окисным железом, а также мольных концентраций форм железа с учетом кислотности вод.

An analysis is made of the distribution of ionic forms of iron in samples of river water and permafrost vadose water taken in the key areas adjacent to the Bovanenkovo gas and condensate field. Calculations were performed of the mole percent fractions for the likely forms of iron at equilibrium with iron monoxide and oxide, as well as of the mole concentrations of the forms of iron with due regard for the acidity of water.

В формировании современного рельефа Ямала определенную роль играют овражная эрозия и оползневые процессы, связанные с действием природных факторов, в частности с морским генезисом почвообразующих пород, для которых характерны остаточное засоление и наличие большого количества органики [1]. От последнего в значительной степени зависят прочность связи и особенности седиментации глинистых агрегатов при формировании осадочных пород. Известно, что нарушение связи между частицами грунта, которое может быть вызвано активизацией химических реакций в системе почва–раствор, приводит к развитию ползучести — так называемому крипу, а в зоне криогенеза — к солифлюкции, оползням, криогенным сплывам почвенного слоя [2].

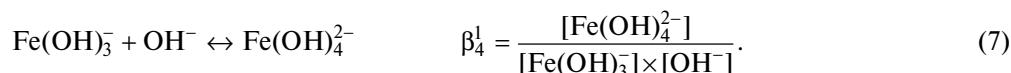
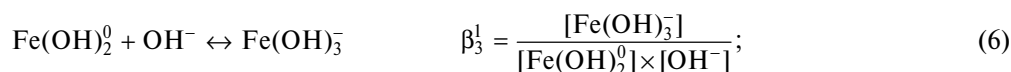
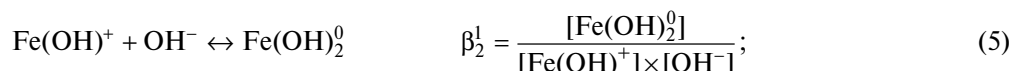
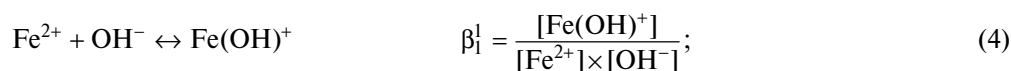
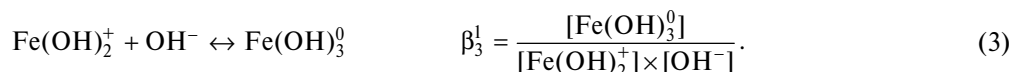
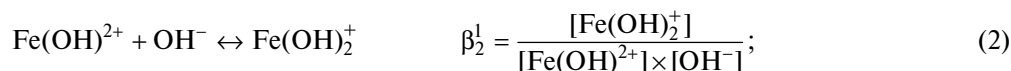
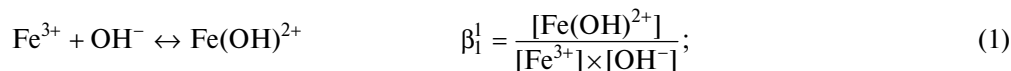
Очевидно, что при плоскостном движении почвенного слоя обнажаются подстилающие почвообразующие породы, которые, вступая в реакции с почвенными растворами, вызывают изменения в химическом составе природных вод. В то же время природные воды по отношению к вмещающим почвам (породам) являются неравновесной системой. Тем не менее в системе природные воды–почва (порода) могут возникать частичные равновесия между раствором и твердой фазой при образовании промежуточных продуктов [3]. Следовательно, при переходе минералов из подстилающих пород, открывающихся при движении почвенных масс по склону, в почвенных растворах может наступить частичное равновесие, с чем связано образование промежуточных продуктов. Предполагается, что последние могут служить индикаторами при оценке интенсивности склоновых процессов.

Ландшафты Центрального Ямала, характеризующиеся слабой эрозионной устойчивостью склонов, отличаются высоким потенциалом образования гидроксидов железа. Это проявляется при формировании овражного аллювия, когда в зоне разгрузки мерзлотной верховодки на его поверхности происходит интенсивное осаждение гидроксидов железа, а также на зарастающем зеркале скольжения, на месте плоскостного оползня, образовавшегося в результате криогенного сплыва почвы. Ожелезнение, как правило, обнаруживается сразу под маломощной дерниной в виде интенсивно окрашенного органоминерального горизонта мощностью 2–5 см. Часто гидроксиды железа регистрируются на дне луж, образовавшихся при подпруживании склоновым стоком мерзлотной верховодки в тыловой части тела оползня.

Такая приуроченность ожелезнения к склоновым процессам дает основание предполагать их взаимосвязанность, и цель данной работы — выявить диагностические признаки, характеризующие этот механизм, оценить их информативность для мониторинга.

Нами проанализировано распределение ионных форм железа в пробах речных вод и мерзлотной верховодки на ключевых участках, прилегающих к Бованенковскому газоконденсатному месторождению и отличающихся низкой эрозионной устойчивостью склонов¹. С этой целью выполнены расчеты мольных процентных долей вероятных форм железа, находящихся в равновесии с закисным и окисным железом, а также мольных концентраций форм железа с учетом кислотности вод. Вне зависимости от формы нахождения железа в почве (карбонаты, сульфаты, силикаты, оксиды и др.) при взаимодействии с водой образуются гидратированные ионы железа.

Теоретически предельная концентрация гидратированных ионных форм металла может быть вычислена по значениям pH и констант устойчивости (β) гидроксокомплексов ионов железа [5, 6]. Константы этих реакций могут рассматриваться как последовательные константы (β') ступенчатой кислотной диссоциации гидратированных ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} , а каждая из них — как частичное равновесие с присущим только ей набором промежуточных продуктов. Уравнения реакций гидролиза имеют следующий вид:



В этом случае баланс ионных форм металла будет представлен как

$$C_m[\text{Fe}^{3+}] = \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{Fe}(\text{OH})_3^0;$$

$$C_m[\text{Fe}^{2+}] = \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}(\text{OH})^+ + \text{Fe}(\text{OH})_2^0 + \text{Fe}(\text{OH})_3^- + \text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}.$$

Баланс отражает суммарное содержание в растворе ионных форм железа ($C_{[m]}$), связанных соотношением

$$C_{[m]} = C_m \times \alpha_{[m]}, \quad (8)$$

где C_m — общая концентрация металла в растворе (моль/л), $\alpha_{[m]}$ — коэффициент, показывающий отношение доли конкретной ионной формы к общему содержанию металла в растворе.

В соответствии с уравнениями (1)–(7) можно найти долю ионных форм металла ($\alpha_{[m]}$) по общему уравнению типа [5]:

$$\alpha_{[m]} = \frac{[\text{H}^+]^n}{[\text{H}^+]^n + K_1[\text{H}^+]^{n-1} + K_1K_2[\text{H}^+]^{n-2} + \dots K_1K_2\dots K_n}, \quad (9)$$

но в рамках данной работы в качестве знаменателя для расчета ионных форм закисного и окисного железа принят многочлен

$$1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2 + \beta_3[\text{OH}^-]^3 + \beta_4[\text{OH}^-]^4. \quad (10)$$

При определении значений $\alpha_{[m]}$ в качестве числителей использовался поочередно каждый член из указанной формулы (10), а значения β взяты из таблицы констант устойчивости комплексных ионов $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^{2-}$ и $[\text{Fe}(\text{OH})_3]^-$ [7].

¹ Описание ионного и химического состава вод приведено в [4].

Таблица 1

**Мольные доли (%) гидроксидных форм, находящихся
в равновесии с Fe²⁺ и Fe³⁺**

pH	Fe ²⁺	Fe(OH) ⁺	Fe(OH) ₂ ⁰	Fe ³⁺	Fe(OH) ²⁺	Fe(OH) ₂ ⁺	Fe(OH) ₃ ⁰
1	99,9	0	0	93,1	6,9	0	0
2	99,9	0	0	57,4	42,5	0,1	0
3	99,9	0	0	11,7	86,5	1,7	0,1
4	99,9	0	0	1,1	78,3	15,6	4,9
5	99,9	0	0	0	10,7	21,4	67,8
6	99,6	0,3	0	0	0,1	3,1	96,8
7	96,9	3,1	0	0	0	0,3	99,7
8	75,6	23,9	0,4	0	0	0	99,9

Поскольку вычисления проводились с учетом влияния pH, то

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}; \quad [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}; \quad K_w = 10^{-14}.$$

Полученные при этом величины подставлялись в знаменатель (10) для последующего расчета концентраций ионных форм железа, отражающих их теоретическую растворимость в интервале значений pH от 1 до 8. Результаты представлены в виде мольных процентных долей вероятных форм железа, находящихся в равновесии с закисным и окисным железом (табл. 1).

Расчет мольных концентраций форм железа ($C_{[m]}$) выполнен с учетом pH вод. Для этого использовались данные по концентрации Fe²⁺ и Fe³⁺, приведенные в работе [4], а значения $\alpha_{[m]}$ вычислялись по формулам (9)–(10) и вводились в уравнение (8).

Расчет мольных концентраций ионных форм железа показал, что в почвенных водах закисных форм больше, нежели в речных (табл. 2). В пределах значений кислотности речных и почвенных вод закисное железо находится в виде свободного катиона Fe²⁺. При этом его миграция в поверхностных водах осуществляется как в гидратированной форме — аквакомплексов [8, 9], так и в форме устойчивых анионных комплексов [Fe²⁺(SO₄)₂]²⁻, в которых Fe²⁺ защищено от окисления [10]. Его осаждение становится заметным в нейтральных условиях (см. табл. 1).

Таблица 2

**Сопряженные концентрации ионных форм железа с сульфат-ионом
в природных водах Центрального Ямала, моль/л**

Место отбора проб	pH	Закисное железо			Окисное железо			SO ₄ ²⁻
		Fe ²⁺	Fe(OH) ⁺	Fe(OH) ₂ ⁰	Fe(OH) ²⁺	Fe(OH) ₂ ⁺	Fe(OH) ₃ ⁰	
<i>Речные воды</i>								
Ручей в овраге	5,95	1,01 · 10 ⁻⁶	2,92 · 10 ⁻⁹	—	1,52 · 10 ⁻⁸	6,05 · 10 ⁻⁷	3,81 · 10 ⁻⁵	6,0 · 10 ⁻⁵
Ручей в пойме р. Морды-Яха	6,45	7,08 · 10 ⁻⁸	6,43 · 10 ⁻¹⁰	—	4,43 · 10 ⁻⁹	2,21 · 10 ⁻⁷	1,77 · 10 ⁻⁵	6,0 · 10 ⁻⁵
р. Морды-Яха	6,35	1,24 · 10 ⁻⁷	8,99 · 10 ⁻¹⁰	—	1,86 · 10 ⁻⁹	7,44 · 10 ⁻⁸	4,69 · 10 ⁻⁶	4,0 · 10 ⁻⁵
<i>Почвенные воды</i>								
Верховодка из почвенного разреза 600	7,50	1,12 · 10 ⁻⁷	1,29 · 10 ⁻⁸	6,60 · 10 ⁻¹¹	—	3,43 · 10 ⁻⁹	3,42 · 10 ⁻⁶	8,0 · 10 ⁻⁵
Выклинивание верховодки на склоне	7,40	8,18 · 10 ⁻⁸	7,46 · 10 ⁻⁹	3,04 · 10 ⁻¹¹	—	7,38 · 10 ⁻⁹	5,85 · 10 ⁻⁶	4,12 · 10 ⁻³
Мочажина в нижней части склона	7,80	4,35 · 10 ⁻⁸	9,96 · 10 ⁻⁹	1,02 · 10 ⁻¹⁰	—	3,85 · 10 ⁻⁹	7,69 · 10 ⁻⁶	4,0 · 10 ⁻⁵
Верховодка из почвенного разреза Я-308	6,90	1,28 · 10 ⁻⁵	3,70 · 10 ⁻⁷	—	—	1,27 · 10 ⁻⁷	3,20 · 10 ⁻⁵	1,4 · 10 ⁻⁴
Мочажина 1 в средней части склона	7,20	9,79 · 10 ⁻⁶	5,64 · 10 ⁻⁷	1,45 · 10 ⁻⁹	—	3,70 · 10 ⁻⁹	1,85 · 10 ⁻⁶	1,04 · 10 ⁻³
Мочажина 2 там же	7,65	4,52 · 10 ⁻⁷	6,52 · 10 ⁻⁸	4,22 · 10 ⁻¹⁰	—	7,80 · 10 ⁻¹⁰	9,81 · 10 ⁻⁷	1,3 · 10 ⁻³
Зона разгрузки верховодки в пойме реки	7,50	5,28 · 10 ⁻⁶	6,07 · 10 ⁻⁷	3,11 · 10 ⁻⁹	—	1,42 · 10 ⁻⁷	1,42 · 10 ⁻⁴	1,0 · 10 ⁻³

Появление в почвенных водах монокомплекса $\text{Fe}(\text{OH})^+$ обусловлено повышением значений pH, что во многом связано с реакциями гидролиза в почвенных растворах (см. табл. 2). Известно, что в гидратированных катионах лигандом выступает вода $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, которая при гидролизе ведет себя как кислота [8]: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+ + \text{H}_3\text{O}^+$.

С увеличением концентрации легкорастворимых солей сульфатов в почвенных растворах появляется незаряженная гидроокись закисного железа $\text{Fe}(\text{OH})_2^0$. Эта закисная форма становится заметной при pH 7,2.

Для ионных форм железа, находящихся в равновесии с Fe^{3+} в интервале значений pH поверхностных вод (см. табл. 2), преимущественной формой миграции окисного железа являются его метастабильная форма $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ и электрически нейтральное соединение $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$. При pH выше 5,9 монокомплекс $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ образует прочные гидроксокомплексы [10], которые в виде коллоидных натеков оседают в зоне разгрузки мерзлотной верховодки. При pH выше 7,2 уровень содержания $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ уже не определяется значениями pH, а больше зависит от наличия сульфатов — концентрация монокомплекса изменяется симбатно изменению концентрации сульфат-иона (см. табл. 2). Это может свидетельствовать об участии ионных форм Fe^{3+} в сульфатном комплексообразовании.

Для природных вод характерна положительная корреляция между ионными формами железа и сульфат-ионом. При этом соотношение $\text{SO}_4^{2-} / \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ в почвенных водах по сравнению с речными на два порядка выше и в среднем составляет 150,0 и 4,3 соответственно (см. табл. 2). Предположительно это обусловлено тем, что присутствующий в растворах SO_4^{2-} активно замещает OH^- по типу лигандного обмена с образованием сульфатных комплексов [10, 11]. Последнее приводит к смещению равновесия в системе почва—раствор в сторону большего растворения минеральных форм железа из почвообразующих пород, а это способствует увеличению аналитической концентрации металла в мерзлотной верховодке.

Таким образом, в условиях ландшафтов Центрального Ямала с их невысокой эрозионной устойчивостью дифференциация закисных ионных форм железа вызвана изменением кислотности почвенных растворов и наличием в них легкорастворимых комплексобразующих соединений (в рассмотренном случае это сульфаты), а окисных форм — ростом концентрации комплексобразователей. Изменение соотношений и распределения концентраций ионных форм гидроксидов железа в почвенных водах Центрального Ямала может быть использовано в качестве индикационных признаков при оценке эрозионной устойчивости ландшафтов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (04–05–96025).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Полуостров** Ямал (инженерно-геологический очерк) / Под ред. В. Т. Трофимова. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1975.
2. **Геотехнические** вопросы освоения Севера. Пер. с англ. / Под ред. С. Е. Гречишева. — М.: Недра, 1983.
3. **Кашик С. А.** Формирование минеральной зольности в корах выветривания. — Новосибирск: Наука, 1989.
4. **Тентюков М. П.** Геохимия ландшафтов Центрального Ямала. — Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 1998.
5. **Лайтинен Г. А., Харрис В. Е.** Химический анализ. Пер. с англ. / Под ред. Ю. А. Клячко. — М.: Химия, 1979.
6. **Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская Е. М.** Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. — М.: Атомиздат, 1979.
7. **Алимарин И. П., Ушаков Н. Н.** Справочное пособие по аналитической химии. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1977.
8. **Глинка Н. Л.** Общая химия: Учеб. пособие для вузов. 26-е изд., стереотип. / Под ред. В. А. Рабиновича. — Л.: Химия, 1987.
9. **Драйвер Дж.** Геохимия природных вод. — М.: Мир, 1985.
10. **Гипергенные** окислы железа в геологических процессах / Отв. ред. Н. В. Петровская. — М.: Наука, 1975.
11. **Козлова О. Н., Дронова Т. Я., Соколова Т. А.** О буферных реакциях при взаимодействии тонкодисперсных фракций подзолистых почв с кислыми осадками // Почвоведение. — 1999. — № 6.

*Институт биологии Коми НЦ УрО РАН,
Сыктывкар*

*Поступила в редакцию
11 марта 2005 г.*