

**ІОННІ ПОТЕНЦІАЛИ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ЯК ФАКТОР
ФОРМУВАННЯ ГІДРОХІМІЧНОГО РЕЖИМУ**

Розглянуто роль іонних потенціалів хімічних елементів у формуванні гідрохімічного режиму.

Виконані раніше дослідження [2, 3] виявили, що серед пріоритетних факторів формування гідрохімічного режиму чільне місце посідають компоненти антропогенного походження, концентрації яких у воді незначні порівняно з концентраціями головних іонів. Так, найбільше на гідрохімічні процеси у воді р. Ірша в районі м. Малина впливають органічні речовини, феноли, нафтопродукти, СПАР та мікроелементи: Cu, Zn і особливо Cr^{6+} [2]. Гідрохімічний режим р. Устя в районі м. Рівне формується в основному під впливом органічних речовин, СПАР, NH_4^+ , NO_2^- , Fe, Cr, Cu і Zn. Головні іони (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , $\text{Na}^+ + \text{K}^+$), визначаючи хімічний тип води, її мінералізацію та жорсткість, при загальній ситуації формування гідрохімічного режиму р. Устя проявляють себе меншою мірою, ніж названі антропогенні хімічні компоненти [3].

Гідрохімічний режим річок формується, як відомо, під впливом низки комплексів фізико-географічних, геологічних, гідрогеологічних, фізичних, біологічних та антропогенних факторів. Вони визначають зміни в часі та просторі концентрацій хімічних компонентів у воді, її мінералізацію, жорсткість, газовий склад, хімічний тип. Ці фактори впливають на зовнішні ознаки гідрохімічного режиму. Тому їх називають зовнішніми факторами. Але гідрохімічний режим річкових вод, як і взагалі природних вод, визначається також факторами, дія яких за рівнозначного впливу зовнішніх факторів проявляється по-різному. Це внутрішні фактори гідрохімічного режиму [2].

Внутрішні фактори гідрохімічного режиму і їхній вплив визначаються будовою хімічного елемента: його електронною конфігурацією, іонним радіусом і валентністю. Особливе місце серед них займає електронна конфігурація хімічного елемента. Нами наведені хімічні елементи, серед яких є такі, електронна конфігурація яких може бути різною (табл.1).

Таблиця 1

Будова електронних оболонок деяких хімічних елементів в іонних формах перебування їх у природних водах

Елемент	Іонні форми перебування елементів у воді [1, 4]	Будова електронних оболонок	
		вільного атома [1]	елемента в іонній формі
He		$1s^2$	
Be	Be^{2+}	$1s^2 2s^2$	$1s^2$
C	HCO_3^- , CO_3^{2-}	$1s^2 2s^2 2p^2$	$1s^2$
N	NH_4^+	$1s^2 2s^2 2p^3$	$1s^2 2s^2 2p^6$
	NO_2^-	$1s^2 2s^2 2p^3$	$1s^2 2s^2$
	NO_3^-	$1s^2 2s^2 2p^3$	$1s^2$
Ne		$1s^2 2s^2 2p^6$	
Na	Na^+	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	$1s^2 2s^2 2p^6 = [\text{Ne}]$
Mg	Mg^{2+}	$[\text{Ne}] 3s^2$	$[\text{Ne}]$
Al	Al^{3+}	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$	$[\text{Ne}]$
P	H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$	$[\text{Ne}]$
S	SO_4^{2-}	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$	$[\text{Ne}]$
Cl	Cl^-	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^6$
Ar		$[\text{Ne}] 3s^2 3p^6$	
K	K^+	$[\text{Ar}] 4s^1$	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^6 = [\text{Ar}]$
Ca	Ca^{2+}	$[\text{Ar}] 4s^2$	$[\text{Ar}]$
Cr	Cr^{2+}	$[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$	$[\text{Ar}] 3d^4$
Mn	Mn^{2+}	$[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$	$[\text{Ar}] 3d^5$
Fe	Fe^{2+}	$[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$	$[\text{Ar}] 3d^6$
	Fe^{3+}	$[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$	$[\text{Ar}] 3d^5$
Co	Co^{2+}	$[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$	$[\text{Ar}] 3d^7$
Ni	Ni^{2+}	$[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$	$[\text{Ar}] 3d^8$
Cu	Cu^{2+}	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$	$[\text{Ar}] 3d^9$
Zn	Zn^{2+}	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$	$[\text{Ar}] 3d^{10}$
Kr		$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^6$	
Rb	Rb^{2+}	$[\text{Kr}] 5s^2$	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^6 = [\text{Kr}]$
Sn	Sn^{2+}	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^2$	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2$
Pd	Pd^{2+}	$[\text{Kr}] 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6$ $5d^{10} 6s^2 6p^2$	$[\text{Kr}] 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10}$ $6s^2$

Зрозуміло, що за рівних умов один і той же хімічний елемент залежно від його електронної конфігурації буде поводитись по-різному, оскільки мають місце різні іонні радіуси і валентності. Прикладом сказаному можуть бути іони Fe^{2+} і Fe^{3+} , водно міграційна здатність яких різна: Fe^{2+} не може перебувати в умовах, в яких знаходиться Fe^{3+} , і навпаки.

З геохімії відомо, що міграційна здатність хімічних елементів обернено пропорційна іонному радіусу, тобто чим менший іонний радіус хімічного елемента, тим він рухливіший. Отже, Fe^{3+} є більш рухливим порівняно з Fe^{2+} , оскільки його іонний радіус становить $0,67 \text{ \AA}$, тоді як $\text{Fe}^{2+} - 0,83 \text{ \AA}$.

Міграційна здатність хімічного елемента визначається також його іонним потенціалом. Іонний потенціал хімічного елемента (π_i) – це відношення його валентності (V) до іонного радіуса (R_i):

$$\pi_i = \frac{V}{R_i}$$

Отже, чим більша валентність (заряд) іона і чим менший його радіус, тим більший його іонний потенціал.

Саме цим ми підійшли до розгляду іонних потенціалів головних іонів, біогенних елементів і важких металів (мікроелементів) з позицій формування гідрохімічного режиму під впливом внутрішніх факторів (табл. 2).

Серед одновалентних головних іонів найбільший іонний радіус і найменший іонний потенціал у Cl^- , найменший іонний радіус, найбільший іонний потенціал у Na^+ . Серед двовалентних головних іонів найбільшим іонним радіусом і найменшим іонним потенціалом характеризується SO_4^{2-} . Найменший іонний радіус і найбільший іонний потенціал у Mg^{2+} . У одновалентних нітратного, нітритного і амонійного іонів іонний потенціал зростає від NO_3^- до NH_4^+ , оскільки в цьому напрямку зменшується іонний радіус. З цього слідує, що серед названих мінеральних сполук азоту найбільш активним є NH_4^+ .

Серед головних іонів і біогенних елементів, що розглядаються, PO_4^{3-} має найбільший іонний радіус. Логічно, що він має бути найменш рухливим. Але оскільки його валентність (заряд) становить 3, то іонний потенціал досить потужний і поступається лише іонним потенціалам двовалентних Ca^{2+} і Mg^{2+} .

Таблиця 2

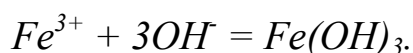
Іонні радіуси [1] та іонні потенціали компонентів хімічного складу природних вод

Компонент	Іонний радіус, R_i , Å	Іонний потенціал, π_i	Компонент	Іонний радіус, R_i , Å	Іонний потенціал, π_i
Головні іони			Важкі метали (мікроелементи)		
Cl^-	1,81	0,55	Pb^{2+}	1,32	1,51
HCO_3^-	1,63	0,61	Mn^{2+}	0,91	2,20
SO_4^{2-}	2,30	0,87	Zn^{2+}	0,83	2,40
CO_3^-	1,85	1,08	Fe^{2+}	0,83	2,40
K^+	1,33	0,75	Co^{2+}	0,82	2,44
Na^+	0,98	1,02	Ni^{2+}	0,78	2,56
Ca^{2+}	1,06	1,88	Cu^{2+}	0,70	2,86
Mg^{2+}	0,78	2,56	Fe^{3+}	0,67	4,47
		$\Sigma=9,32$	Cr^{3+}	0,64	4,69
Біогенні елементи			Mn^{4+}	0,52	7,70
NO_3^-	1,89	0,53	Cr^{6+}	0,52	11,54
NO_2^-	1,55	0,65			$\Sigma=42,37$
NH_4^+	1,43	0,70			
PO_4^{3-}	2,38	1,26			
		$\Sigma=3,14$			

У табл. 2 важкі метали (мікроелементи) розташовані в напрямку зменшення іонних радіусів і збільшення іонних потенціалів. З наведеного слідує, що найменш рухливим є Pb^{2+} , а найбільш – Cr^{6+} .

Рухливість (активність) іона не означає, що він має більшу фізичну швидкість, яка дає іону можливість активніше переміщуватись у часі та просторі. Рухливість іона – це швидкість його реакції на певну ситуацію, що виникла. Так, Fe^{3+} миттєвіше зреагує на відповідну обстановку, ніж Fe^{2+} , оскільки в нього більший іонний потенціал. Більша миттєвість реакції на ситуацію і визначає його поведінку у водному середовищі – чим енергійніший іон, тим вагоміші результати його дії у взаємозв'язку. Він, формуючи нові утворення, може бути виведений із водно-міграційного циклу, випавши в осад. Так, Fe^{3+} переходить у $\text{Fe}(\text{OH})_3$ і випадає в осад, на чому закінчується його водна міграція.

Суть іонного потенціалу полягає в наступному. Іонні форми хімічних елементів у природних водах – це такі форми, в яких елемент має, а якщо не має, то намагається досягти в катіонах і складних аніонах електронну конфігурацію інертного газу попереднього періоду таблиці Д.І.Менделєєва, а в простих аніонах – інертного газу періоду, до якого належить сам елемент. Цією властивістю хімічних елементів обумовлюється стійкість їхніх іонних форм у відновному чи окислювальному середовищі. Так, у відновному середовищі залізо перебуває у природних водах у вигляді двовалентного іона, електронна конфігурація якого $[\text{Ar}]3d^6$ утворюється через втрату вільним атомом заліза двох електронів і руйнуванню 4s-оболонки, оскільки цей іон намагається мати конфігурацію інертного газу попереднього періоду, яким є аргон. В окислювальному середовищі Fe^{2+} , намагаючись досягти конфігурації електронної оболонки аргону втрачає ще один електрон, але при цьому порушується 3d-оболонка, яка належить *M*-шару. У результаті утворюється іон, в якого порушений внутрішній (передостанній) електронний шар, зменшується іонний радіус, збільшується позитивний заряд (валентність) від 2 до 3 та зростає іонний потенціал від 2,40 до 4,47, тобто в 1,86 разу. Такий іон стає більш „агресивним”, ніж Fe^{2+} , більш миттєво реагує на середовище, зрештою приєднує до себе три радикали $\text{OH}^\cdot$, замість втрачених трьох електронів, набуває конфігурації електронної оболонки вільного атома, оскільки ця конфігурація є найдосконалішою, і „заспокоюється”, випавши в осад у вигляді $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Але при цьому Fe^{3+} виконав певну руйнівну роботу в усталеному гідрохімічному режимі, збагатившись трьома радикалами $\text{OH}^\cdot$:



Тому серед пріоритетних факторів формування гідрохімічного режиму р. Устя нижче м. Рівне залізо займає перше місце, тоді як SO_4^{2-} – друге, Mg^{2+} – четверте, а HCO_3^- – лише шосте [3].

Вище зазначалося, що серед іонів NH_4^+ , NO_2^- і NO_3^- найбільш активним є NH_4^+ , оскільки в нього найбільший іонний потенціал. Ця активність проявляється в першу чергу в тому, що NH_4^+ є найменш стійким в окислювальному середовищі. Спочатку NH_4^+ переходить в NO_2^- , який потім переходить в NO_3^- – найбільш стійкий іон мінеральних сполук азоту.

Пояснюється це, з нашої точки зору, наступним. Електронна конфігурація атома азоту – $1s^2 2s^2 2p^3$ (див. табл. 1). В іоні NH_4^+ ,

отримуючи від водню 3 електрони, азот утворює конфігурацію інертного газу періоду, до якого належить сам: неону – $1s^2 2s^2 2p^6$. Але оскільки хімічному елементу для досягнення форми інертного газу в окислювальному середовищі природніше віддати 3 електрони, ніж їх отримати, іон NH_4^+ виявляється нестійким. При наявності у воді вільного кисню, більш електровід'ємного елемента, азот віддає йому отримані у водню 3 та свої власні 3 електрони і перетворюється в NO_2^- , де він набуває електронну конфігурацію атома берилію – $1s^2 2s^2$. Проте і в такому вигляді азот не може бути стійким, оскільки він ще не досяг найбільш природним шляхом електронної оболонки інертного газу попереднього періоду – гелію. І лише віддавши кисню ще 2 електрони, зруйнувавши при цьому ще одну оболонку, він набуває найбільш стійке розташування електронів – гелієву конфігурацію: $1s^2$ (див. табл. 1). Оскільки азот має найбільш стійку електронну оболонку лише в NO_3^- , то саме цей іон на відміну від NH_4^+ , і NO_2^- є найбільш стійким в окислювальному середовищі і найменш активним серед мінеральних сполук азоту, бо іон NO_3^- отримує найбільший іонний радіус і найменший іонний потенціал.

Саме цим ми пояснюємо те, що серед пріоритетних факторів формування гідрохімічного режиму р. Усті вище м. Рівне NO_3^- займає третє місце, в той час як NH_4^+ і NO_2^- – перше [3].

Серед розглядуваних іонів (див. табл. 2) найменшим радіусом (окрім Mn^{4+}) і найбільшим зарядом та іонним потенціалом виділяється Cr^{6+} . Його іонний потенціал становить 11,54, що перевищує іонні потенціали всіх головних іонів разом узятих – 9,32. Сумарний іонний потенціал розглядуваних важких металів у 4,5 разу перевищує сумарний іонний потенціал головних іонів. Тому зрозумілим є висновок, зроблений нами раніше про те, що найбільший вплив на гідрохімічні процеси в р.Ірша в районі м. Малин спричиняють хімічні компоненти антропогенного походження, зокрема важкі метали і особливо Cr^{6+} . Їх негативна роль полягає не лише в тому, що вони є забруднюючими речовинами, а ще і в тому, що навіть не досягаючи ГДК, вони справляють негативну (руйнівну) дію щодо природного гідрохімічного режиму річок, а це може бути більш небезпечним, ніж перевищення ними ГДК [2].

Висновки

Важкі метали (мікроелементи), маючи незначні концентрації в природних водах порівняно з головними іонами, відіграють більш суттєву

роль у гідрохімічних процесах, ніж головні іони тому, що вони володіють більшими іонними потенціалами. Завдяки цьому серед пріоритетних факторів гідрохімічного режиму вони займають перші місця, у той час як головні іони – наступні і навіть останні.

Серед мінеральних сполук азоту найбільший іонний потенціал у NH_4^+ . Тому цей іон найбільш активний і у формуванні гідрохімічного режиму посідає більш пріоритетне місце, ніж NO_2^- і особливо NO_3^- .

На сучасному етапі вивчення трансформації хімічного складу природних вод в умовах техногенезу, дослідженню іонних потенціалів хімічних елементів як чинників формування гідрохімічного режиму слід надавати належну увагу.

* *

Рассмотрена роль ионных потенциалов химических элементов в формировании гидрохимического режима.

* *

1. Войткович Г.В., Мирошников А.Е., Поваренных А.С., Прохоров В.Г. Краткий справочник по геохимии. – М.: Недра, 1970. – 280 с.
2. Закревський Д.В., Шевчук І.О., Савицький В.М. та ін. Про гідрохімічний режим р.Ірша // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія, 2003. – Т.5. – С. 212-218.
3. Закревський Д.В., Шевчук І.О. Про гідрохімічний режим річки в умовах техногенезу // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія, 2003. – Т.5. – С.170-178.
4. Щербаков А.В. Геохимия термальных вод. – М.: Наука, 1968. – 234 с.