

Ф. П. ТОТОНОВА

ОПЫТНО-
ХИМИЧЕСКИЕ
ПРОЦЕССЫ
В ПОДЗЕМНЫХ
ВОДАХ



АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИНСТИТУТ ВОДНЫХ ПРОБЛЕМ

ГОССТРОЙ СССР

ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ И НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ПО ИНЖЕНЕРНЫМ ИЗЫСКАНИЯМ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Ф. И. ТЮТЮНОВА

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
ПРОЦЕССЫ
В ПОДЗЕМНЫХ
ВОДАХ

ВЗАИМОСВЯЗЬ
С АНТРОПОГЕННЫМИ ФАКТОРАМИ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА 1976

УДК 551.491.4

Физико-химические процессы в подземных водах (Взаимосвязь с антропогенными факторами). Ф. И. Тютюнова. М., «Наука», 1976, стр. 127.

В монографии на основе обобщения многолетних исследований автора впервые рассматриваются основные физико-химические процессы формирования химического состава подземных вод в результате инфильтрации промышленных стоков — комплексообразование, сорбция, осаждение, соосаждение и растворение.

Детально охарактеризованы состав миграционных форм наиболее распространенных загрязняющих компонентов, концентрационные поля и факторы их устойчивости. Показаны особенности сорбции и соосаждения некоторых токсичных загрязняющих компонентов в зависимости от формы миграции, химического состава загрязненных подземных вод, природы осадков и водовмещающих пород как сорбентов. Процессы осаждения и растворения рассмотрены с точки зрения степени химической совместимости природных подземных и сточных вод и интенсивности процессов комплексообразования. Изложены общие закономерности массопереноса в загрязненных подземных водах и методы определения основных его параметров.

Работа предназначена для гидрогеологов, гидрохимиков, геохимиков.

Ответственный редактор

профессор

доктор геолого-минералогических наук

И. Я. ПАНТЕЛЕЕВ

ПРЕДИСЛОВИЕ

В последние десятилетия во многих высокоразвитых странах мира возникла острые проблема охраны водных ресурсов от загрязнения и истощения. Быстрый рост загрязнения поверхностных вод уже сейчас обусловил предпочтительное использование подземных вод в качестве источника для хозяйственного и промышленного водоснабжения. Учитывая, что в 2000 г. население земного шара будет потреблять около 50% всех запасов пресных вод, значение своевременной охраны подземных вод от загрязнения и истощения трудно переоценить.

Уменьшение ресурсов пресных подземных вод происходит в результате интенсивной эксплуатации водоносных горизонтов, за счет использования их естественных запасов. Значительно большую опасность при современном масштабе производства представляет уменьшение запасов доброкачественных подземных вод вследствие их загрязнения. Несмотря на общую тенденцию снижения концентрации ингредиентов в жидких и твердых отходах производства, все же большое их количество попадает в подземные воды. Содержание ингредиентов во многих случаях превышает нормы их предельно допустимых концентраций (ПДК).

В связи с этим загрязнение подземных вод становится объектом специальных исследований, конечной целью которых должна быть разработка эффективных мероприятий по их охране. В нашей стране начиная с 1965 г. по постановлению Госкомитета по науке и технике Совета Министров СССР многими научно-исследовательскими институтами ведутся работы по комплексной проблеме охраны водных ресурсов от загрязнения. Охрана природных ресурсов страны стала предметом особого внимания партии и правительства, что нашло отражение в специальном решении ЦК КПСС и Совета Министров от 29 декабря 1972 г. «Об усилении охраны природы и улучшении использования природных ресурсов» и в принятых в 1970 г. Верховным Советом СССР «Основах водного законодательства Союза ССР и союзных республик».

Одной из основных задач, поставленных перед советской наукой, является разработка научно обоснованных методов прогноза существующего и потенциального загрязнения подземных вод в целях своевременного применения защитных мероприятий.

Указанная проблема до недавнего времени решалась главным образом в гидродинамическом аспекте. Однако, несмотря на значительность полученных результатов, становится очевидным, что защита водных ресурсов страны от загрязнения не может быть полностью обеспечена без развития физико-химического направления исследований. При всей кажущейся обособленности этих двух направлений они должны развиваться во взаимосвязи. В данном случае мы исходим из представления о том, что основой разработки методов охраны водных ресурсов от загрязнения должны явиться исследования закономерностей формирования химического состава загрязненных подземных вод. Выполненные к настоящему времени исследования физико-химического плана позволяют утверждать, что важнейшими процессами метаморфизации загрязненных подземных вод являются процессы разрушения токсичных, наиболее миграционноспособных металлоорганических и неорганических соединений. Особое значение приобретает установление качественно-количественных соотношений миграционных форм ингредиентов, обоснование концентрационных полей и факторов их устойчивости. В связи с этим исследование процессов комплексообразования, изучение особенностей разрушения и образования комплексных соединений становится неотъемлемой частью физико-химического направления гидрогеологии.

В последние годы в исследованиях загрязнения подземных вод отмечается известная роль адсорбционных процессов и процессов осаждения и соосаждения в их самоочищении. Взаимосвязь комплексообразования, адсорбции, осаждения и соосаждения достаточно сложна и пока еще в должной мере не изучена. Натурные наблюдения за формированием ареалов загрязнения подземных вод свидетельствуют о том, что интенсивность огромного большинства физико-химических процессов в водах определяется направленностью и интенсивностью процессов комплексообразования.

В связи с изложенным едва ли может вызвать сомнение тот факт, что при рассмотрении массопереноса в загрязненных подземных водах следует учитывать основные физико-химические процессы формирования их химического состава и свойств. Иными словами, перенос загрязняющих компонентов необходимо рассматривать, исходя из их природы, физико-химических условий миграции, природы и свойств пород водоносных горизонтов.

Предлагаемая работа обобщает результаты одного из этапов исследований, проводимых автором в отделе гидрогеологических исследований ПНИИИС Госстроя СССР, который в числе других институтов участвует в разработке проблемы охраны водных ресурсов страны.

Автор признателен сотрудникам отдела гидрогеологических исследований ПНИИИС В. Ф. Бельской, К. И. Васильевой, Е. В. Корневой, Н. А. Тоток, М. Г. Сарнаниди за оказанную помощь в процессе исследований.

Глава I

СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Современное состояние проблемы формирования химического состава подземных вод характеризуется появлением нового раздела исследований, посвященных загрязненным подземным водам. Ведущим направлением в этих исследованиях является изучение закономерностей процессов переноса загрязняющих компонентов, проникающих в водоносные горизонты, главным образом под влиянием всемерной активизации антропогенного фактора. Теоретические основы гидродинамики этих процессов наиболее полно даны в известных работах Н. Н. Веригина (1969), Ф. М. Бочевера, А. Е. Ордовской (1972), Е. Л. Минкина (1967), В. М. Шестакова (1973). Имеющиеся в настоящее время теоретические разработки нуждаются в серьезном подкреплении обобщениями гидрогеохимического плана. Очевидно, что такие обобщения должны быть результатом всестороннего анализа изменений химического состава существующих загрязненных подземных вод, выявления основных групп загрязняющих компонентов, закономерностей их миграции, особенностей геолого-гидрогеологических условий, способствующих развитию загрязнения. Гидрогеохимический подход к рассмотрению проблемы позволит конкретизировать прогноз распространения ареалов загрязнения подземных вод прежде всего в отношении ингредиентов, наиболее опасных для жизни человека.

Загрязнение пресных подземных вод, используемых для питьевого и промышленного водоснабжения, наиболее интенсивно происходит в экономически развитых странах мира, что является негативной стороной технического прогресса. Анализ опубликованных материалов и собственных наблюдений автора довольно точно очерчивает круг источников загрязнения подземных вод. Это — преимущественно промышленные отходы, хозяйствственно-бытовые стоки и продукты работы транспорта. Наибольшую опасность представляют твердые и особенно жидкие отходы промышленности.

Многочисленные опубликованные материалы показывают, что подземные воды в основном загрязняются ингредиентами отходов следующих отраслей промышленностей: химической, рудообогатительной, машиностроительной и металлообрабатывающей, металлургической, целлюлозно-бумажной,¹ горнодобывающей, нефтехимической (Чаркин и др., 1967; Максимович и др., 1968; Пантеле-

Таблица 1. Наиболее распространенные ингредиенты сточных вод основных отраслей промышленности, поступающие в подземные воды

Отрасль промышленности	Ингредиенты
Химическая	Cl^- , SO_4^{2-} , H_2S , сульфиды, CO_3^{2-} , HCO_3^- , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , H_4SiO_4 , NH_3 , NH_4^+ , F^- , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe(II, III) , Co , Hg(II) , Pb(II) , As(III) , Zn(II) , Cu(II) , Ni(II) , Mn(II, IV) , пиридин, анилины, фенолы, амины, формальдегид, бензол
Рудообогатительная (железных руд и руд цветных металлов)	SO_4^{2-} , H_2S , сульфиды, цианиды, F^- , H_4SiO_4 , Na^+ , Ca^{2+} , As(III) , Cu(II) , Zn(II) , Fe(II, III) , Ni(II) , Pb(II) , Mo(VI) , Ti(IV) , Hg(II) , фенолы, нефтепродукты, дитиофосфаты, ксантофенаты
Машиностроительная и металлообрабатывающая	Cl^- , SO_4^{2-} , F^- , цианиды, H_4SiO_4 , H_4BO_4 , PO_4^{3-} , NH_4^+ , Ni(II) , Cu(II) , Cd(II) , Pb(II) , Zn(II) , Mo(VI) , Fe(II, III)
Металлургическая	SO_4^{2-} , Cl^- , цианиды, H_4SiO_4 , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn(II, IV) , Cu(II) , As(III) , Al(III) , Fe(II, III) , Ni(II)
Нефтехимическая	Нефтепродукты, ароматические углеводороды, фенолы, H_2S , сульфиды, Cl^- , PO_4^{3-} , Na^+ , Pb(II) , Cu(II)
Целлюлозно-бумажная	SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} , Na^+ , Ca^{2+} , различные органические соединения
Горнодобывающая	SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe(II, III) , Cu(II) , нефтепродукты
Теплоэлектроэнергетика	Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cu(II) , Pb(II) , Fe(II, III) , нефтепродукты, Br^- , J^-

П р и м е ч а н и е. Таблица составлена по материалам следующих работ: А. А. Гаврюхина, Ф. И. Тютюнова (1967); С. В. Комиссаров (1967); Г. А. Максимович и др. (1968); Ф. И. Тютюнова, Т. И. Пантелеева (1970); И. Я. Пантелеев, Ф. И. Тютюнова, Т. К. Федорова (1970); Л. А. Красильников, В. Г. Сааков (1972) и дополнительных исследований автора.

ев, Тютюнова, Федорова, 1970; Тютюнова, Пантелеева, 1970).

Основные ингредиенты промышленных отходов, поступление которых в подземные воды зафиксировано в ряде районов, приведены в табл. 1. По обобщенным данным подземные воды в настоеящее время загрязняют свыше пятидесяти ингредиентов из отходов производства.

В районах с развитой химической промышленностью загрязняющими являются ингредиенты отходов производства соды, удобрений, капролактама, лаков и красок, синтетического волокна

и других синтетических материалов. В группу ингредиентов отходов рудообогащения входят элементы из состава руд черных и цветных металлов (Pb, Cu, Zn, Mo, Hg), частично теряемые при флотации, а также элементы пустых пород, выщелачиваемые из твердой фазы пульп в хвостохранилищах, и флотореагенты (фенолы, дитиофосфаты, ксантогенаты, нефтепродукты, сульфид натрия). При объединении рудообогащения и металлургии в один производственный цикл состав загрязняющих ингредиентов определяется составом обогащенных руд, шлаков и флюсов, а также характерными для металлургии ингредиентами, такими, как цианиды и кремнекислота.

Для отходов машиностроения и металлообработки характерны ингредиенты гальванических ванн (для никелирования, кадмирования, цинкования, чернения и т. д.). В отходах нефтехимической промышленности — производимые нефтепродукты, сопутствующие органические соединения и применяемые реагенты, в том числе реагенты для повышения октанового числа некоторых видов горючего.

Основными ингредиентами стоков предприятий целлюлозно-бумажной промышленности, загрязняющих подземные воды, являются компоненты сульфатных и сульфитных щелочей и продукты выщелачивания древесины.

Ингредиенты стоков горнодобывающей промышленности представлены компонентами шахтных вод (кислых и нейтральных) и высокоминерализованных вод нефтепромыслов, содержащих нефтепродукты. Ингредиенты стоков теплоэлектростанций, поступающих в подземные воды, в основном относятся к компонентам топлива и растворов от очистки паровых котлов.

В процессе хозяйственно-бытового загрязнения подземных вод резко ухудшается их санитарное состояние, возрастает минерализация, общая жесткость, наблюдается поступление амиака, нитритов, нитратов, сульфатов, хлоридов, органических веществ (Кокина, 1968). Основными ингредиентами при загрязнении продуктами работы транспорта обычно являются бензин, керосин, масла, фенолы, Pb(II), NO_2^- , NO_3^- .

Необходимо отметить, что загрязняющие компоненты могут не только поступать в подземные воды со стоками и загрязненными атмосферными осадками, но и образовываться в процессе их метаморфизации и смешения с природными подземными водами. Известны факты образования роданидов в присутствии цианидов при разложении флотореагентов, содержащих серу, и при наличии в водах сероводорода, сульфидов и полисульфидов. Амиак, сероводород и сульфиды появляются в загрязненных водах в процессе разложения органических соединений. Характерно также образование металлоорганических соединений, обладающих высокой миграционной способностью.

Среди рассмотренных ингредиентов необходимо выделить группу токсичных ингредиентов, характеризующихся низкими ПДК.

К ним относятся цианиды, фенолы, нефтепродукты, ароматические углеводороды, амины, пиридин, анилин, формальдегид, дитиофосфаты, Hg(II) , Pb(II) , Cd(II) , As(III) , Cu(II) , Mn(II) , Zn(II) . Именно эти ингредиенты должны привлечь особое внимание специалистов, проводящих контроль качества подземных вод питьевого назначения.

Источники загрязнения подземных вод разделяются на постоянно действующие, периодические и случайные. К постоянно действующим источникам относятся различного рода накопители — отстойники, хвостохранилища, пруды-накопители, «белые моря», каналы, поля орошения и т. п.

Периодически действующими источниками являются: утечки сырья и готовой продукции в местах их хранения и транспортировки; атмосферные осадки, загрязненные продуктами выщелачивания твердых отходов в отвалах и газообразными соединениями, выбрасываемыми в атмосферу промышленными предприятиями и транспортом; сброс отработанных продуктов эксплуатации транспорта; утечки горюче-смазочных материалов в местах их хранения на предприятиях транспорта; спуск различного рода промывочных вод.

К случайным источникам загрязнения относятся: аварийные прорывы сети промышленной и хозяйственно-бытовой канализации, трубопроводов, скважин, используемых для закачки токсичных промышленных стоков в глубокие водоносные горизонты; самоизлив вод и нефти из незатампонированных буровых скважин в нефтедобывающих районах; утечки сточных вод горнодобывающей промышленности в результате нарушения правил оборудования и ликвидации разведочных, эксплуатационных и наблюдательных скважин.

В последнее время отмечаются случаи загрязнения пресных подземных вод вследствие подтока минерализованных вод более глубоких горизонтов из-за необоснованного увеличения водоотбора на водозаборах (Пантелеев, Тютюнова, Федорова, 1970).

Наибольшему загрязнению подвергаются, как правило, воды первого водоносного горизонта — грунтовые воды, часто используемые для хозяйственно-питьевого водоснабжения; меньшему — пластово-трещинные безнапорные и напорные воды. Последнее в большинстве случаев имеет место при наличии гидравлической связи пластово-трещинных вод с загрязненными грунтовыми водами или с водами более глубоких горизонтов, используемых для захоронения промышленных стоков (Гаврюхина, Тютюнова, 1967; Пантелеев, Тютюнова, Федорова, 1970), а также вследствие нарушения кровли пласта в результате выщелачивания агрессивными сильно загрязненными грунтовыми водами.

Процесс загрязнения подземных вод условно можно разделить на три стадии. Первая стадия соответствует инфильтрации сточных вод и атмосферных осадков через толщу пород зоны аэрации. Она характеризуется периодом их метаморфизации. Метаморфизация.

т. е. изменение качественного и количественного состава стоков и загрязненных атмосферных осадков, происходит в результате растворения легко- и труднорастворимых соединений, выщелачивания компонентов пород, сорбции загрязняющих компонентов породами зоны аэрации. Период метаморфизации длится с начала инфильтрации до установления равновесия между инфильтратом и породами.

Степень метаморфизации сточных вод и загрязненных атмосферных осадков определяется их химическим составом, содержанием легко- и труднорастворимых соединений в породах составом поглощенных катионов, сорбционной способностью пород в отношении ингредиентов. Длительность метаморфизации обуславливается литологией пород, их минералогическим составом, активной пористостью, фильтрационными свойствами и прежде всего величиной коэффициента фильтрации. Немаловажную роль при этом играет режим заполнения накопителей, так как основные параметры его (расход стоков, подъем уровня) тесно связаны со скоростью инфильтрации.

На второй стадии происходит смешение метаморфизованных сточных вод и загрязненных атмосферных осадков с фоновыми (природными) подземными водами с момента их смыкания. Отличительной чертой этой стадии является формирование стабильного концентрационного поля каждого ингредиента в водоносном пласте под дном любого накопителя отходов (Шестаков, 1973). Длительность стадии в основном определяется скоростью инфильтрации.

Третья стадия, самая продолжительная по времени, соответствует переносу ингредиентов в водоносном пласте. Практически она начинается одновременно со второй. В этот период происходит формирование загрязненных подземных вод, распространение ареала загрязнения по площади и по вертикали водоносного пласта. Развитие ареала загрязнения во времени и пространстве определяется как качественным и количественным составом ингредиентов, так и геолого-гидрогеологическими особенностями района.

Быстрое распространение ареалов загрязнения подземных вод наблюдается при сочетании следующих природных условий или решающей роли некоторых из них: 1) отсутствие естественного экрана из слабопроницаемых пород или искусственного экрана в основании накопителей стоков и в местах расположения отвалов твердых отходов и свалок; 2) малая мощность пород зоны аэрации и (или) высокая их проницаемость (галечники, крупнозернистые пески); 3) совпадение зон разгрузки и питания водоносного горизонта; 4) высокая водопроводимость пород водоносного горизонта; 5) наличие гидравлической связи между водоносными горизонтами; 6) наличие «окон» в кровле и в подошве водоносных горизонтов; 7) наличие вблизи источника загрязнения депрессионных воронок, приводящих к образованию обратных естественных уклонов зеркала подземных вод.

Отсутствие экрана, малая мощность пород зоны аэрации и их высокая проницаемость значительно сокращают стадию метаморфизации стоков, что способствует быстрому поступлению ингредиентов в водоносный горизонт. Совпадение зон питания и разгрузки водоносного горизонта приводит к дополнительному привносу ингредиентов с загрязненными атмосферными осадками. В этих условиях размеры ареала загрязнения подземных вод существенно увеличиваются. Высокая водопроводимость водоносных пород, наличие гидравлической связи между водоносными горизонтами и «окон» в кровле и подошве пласта способствуют не только быстрому распространению ингредиентов промышленного и хозяйственно-бытового загрязнения, но и дополнительному загрязнению пресных вод минерализованными водами. Развитие депрессионных воронок, особенно в промышленных районах с водоемками предприятиями, при постоянном увеличении дебита водозаборов приводит к расширению ареалов загрязнения.

Помимо рассмотренных факторов распространение ареалов загрязнения подземных вод обуславливается: 1) инфильтрационным расходом сточных вод и загрязненных атмосферных осадков; 2) их химическим составом; 3) химическим составом природных подземных вод.

Высокие инфильтрационные расходы существенно сокращают стадии метаморфизации стоков и стабилизации концентрационного поля каждого ингредиента в водоносном пласте под дном накопителя. Кроме того, они увеличивают суммарное поступление ингредиентов в подземные воды. Роль химического состава сточных вод и загрязненных атмосферных осадков сложна и многообразна. Следует сказать, что все ингредиенты можно разделить на две большие группы. К первой группе относятся ингредиенты, индифферентные к породам зоны аэрации и водоносного горизонта. Вторую группу образуют ингредиенты, активно взаимодействующие с ними. В первом приближении можно сказать, что в случае преобладания ингредиентов первой группы развитие ареалов загрязнения подземных вод будет проходить быстрее. Более подробно этот вопрос рассматривается в последующих главах.

Влияние химического состава природных подземных вод определяется степенью их «химической совместимости» со сточными водами и загрязненными атмосферными осадками. Под «химической совместимостью» понимается близость химических составов стоков (загрязненных атмосферных осадков) и природных подземных вод и их физико-химических свойств. При «химической совместимости» не происходит осаждения ингредиентов при их смешении, что способствует более быстрому распространению загрязнения.

В развивающемся ареале загрязнения подземных вод можно выделить две зоны. Первая зона включает воды с концентрацией ингредиентов, изменяющейся от c_0 до $\sim 0,99 c_0$. Под c_0 понимается содержание ингредиента в водах под дном накопителя. Вторая зона — переходного типа между водами первой зоны и водами

природного фона. Натурные наблюдения показывают, что при существующем уровне и размерах загрязнения подземных вод загрязненные воды первой зоны в основном относятся к следующим типам: 1) хлоридному натриевому ($M \sim 200 \text{ г/л}$, $\mu^1 > 3,5$); 2) хлоридному кальциевому ($M \sim 140 \text{ г/л}$, $\mu \sim 3,8$); 3) содовому ($M \sim 60 \text{ г/л}$, $\mu \sim 0,8$); 4) сульфатному натриевому ($M \sim 15 \text{ г/л}$, $\mu \sim 0,3$); 5) сульфатному кальциевому ($M \sim 1,6 \text{ г/л}$, $\mu \sim 0,15$). Тип загрязненных подземных вод первой зоны определяется главным образом типом сточных вод.

Тип вод переходной зоны обусловливается типом сточных и природных вод. Они образуют следующую группу вод: 1) хлоридно-гидрокарбонатные натриевые ($M > 2 \text{ г/л}$, $\mu > 0,04$); 2) содовые ($M > 3 \text{ г/л}$, $\mu \sim 0,04$); 3) сульфатно-гидрокарбонатные натриевые ($M > 1 \text{ г/л}$, $\mu > 0,03$); 4) сульфатно-гидрокарбонатные кальциевые ($M \geq 0,8 \text{ г/л}$, $\mu \geq 0,03$).

При загрязнении аллювиальных вод смешанными стоками основным типом загрязненных вод первой зоны будет сульфатно-хлоридный натриево-кальциевый. Воды же переходной зоны обычно относятся к сульфатно-гидрокарбонатному кальциевому типу ($M > 0,6 \text{ г/л}$, $\mu > 0,02$).

Интенсивность загрязнения подземных вод существенно ограничивают естественные гидродинамические процессы рассеяния ингредиентов и физико-химические процессы, протекающие как в жидкой фазе, так и на границе раздела порода—вода.

Среди физико-химических процессов, протекающих в загрязненных подземных водах, следует выделить в качестве ведущих комплексообразование, различные виды сорбции, осаждение и растворение. Приведенные выше геолого-гидрогеологические факторы являются лишь известными предпосылками, определяющими набор физико-химических процессов. Необходимо особо подчеркнуть, что физико-химические процессы в загрязненных подземных водах значительно менее изучены, чем гидродинамические, хотя в определенных условиях эффективность их может быть не только равной последним, но и существенно превосходить их. В связи с этим одна из основных задач, стоящих перед гидрохимией загрязняющих компонентов, состоит в создании единой количественной теории физико-химической гидродинамики.

Исследование закономерностей физико-химических процессов в загрязненных подземных водах имеет большое значение не только в плане прогноза распространения загрязнения, но и прямого естественного очищения вод для целей водоснабжения. Искусственное восполнение ресурсов подземных вод большей частью будет осуществляться за счет поверхностных вод, которые нередко являются загрязненными. Прогноз изменения их качества должен учитывать все направления дифференциации компонентов вод.

¹ μ — ионная сила вод.

Глава II

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПРОМЫШЛЕННЫМИ СТОКАМИ

Многолетние исследования в районах загрязнения подземных вод промышленными сточными водами показывают, что скорость развития ареалов загрязнения при прочих равных условиях зависит от формы миграции ингредиента. В настоящее время значительная часть ингредиентов сточных вод входит в состав комплексов, так как технология производства во многих отраслях промышленности предусматривает применение комплексных органических и неорганических соединений. В загрязненных подземных водах происходит разрушение одних и образование других простых и комплексных миграционных форм ингредиентов в результате физико-химических процессов комплексообразования. В связи с этим комплексообразование существенно определяет интенсивность других физико-химических и гидродинамических процессов, снижающих содержание загрязняющих компонентов в подземных водах.

Однако несмотря на столь значительную роль комплексообразования в формировании загрязненных подземных вод, исследования, проведенные в указанном направлении, до сих пор единичны (Тютюнова, 1967, 1971; Грабовников, Самсонова, 1968). В известной степени они являются продолжением исследований в плане общей проблемы миграционных форм компонентов в подземных водах, которые стали успешно развиваться лишь в последнее десятилетие.

Возможность миграции компонентов в составе комплексных форм впервые теоретически была обоснована известным советским геохимиком В. В. Щербиной (1956). Примерно за десятилетний период гидрогеохимия шагнула от первых экспериментально-аналитических определений комплексных миграционных форм до расчетов их концентраций на ЭВМ. Такой стремительный скачок стал возможен благодаря работам А. К. Лисицына (1962), С. А. Брусиловского (1963), Г. К. Хелгесона (1967), Р. М. Гаррелса и Ч. Л. Крайста (1968), Г. А. Головой (1968, 1970), С. Р. Крайнона (1973).

Наибольшие успехи были достигнуты в области гидрогеохимии урана и ряда рудных элементов, что связано с изучением гидротермального рудообразования и водных ареалов рассеяния

рудных тел. Работы В. Я. Еременко (1964), А. Д. Семенова и др. (1968) внесли большой вклад в изучение миграционных форм компонентов в природных поверхностных водах.

Материалы исследований перечисленных авторов свидетельствуют о том, что качественный и количественный состав миграционных форм компонентов определяется спецификой комплексообразования в водах. Исключительно важную роль комплексообразования в геохимическом массопереносе отмечает и современная геохимия, ставя его в один ряд с уже известными факторами перераспределения вещества (Щербина, 1972). По существу сейчас на фоне накопления и систематизации данных по миграционным формам компонентов формируется особая проблема гидрохимии — комплексообразование в природных и загрязненных водах.

Проблема комплексообразования в загрязненных подземных водах еще находится в стадии становления, хотя имеет решающее значение в разработке прогноза загрязнения.

1. Некоторые теоретические аспекты комплексообразования в загрязненных водах

Загрязненные подземные воды представляют собой сложные неустойчивые системы, производные от природных растворов — фоновых подземных вод, и искусственных растворов — сточных вод. Их химический состав обусловливается исходным составом природных и сточных вод, особенностями и интенсивностью реакций, протекающих между компонентами в жидкой фазе и на поверхности раздела порода — вода, изменением структурно-химических свойств воды как растворителя. В основе всех процессов, происходящих в загрязненных водах, лежит взаимодействие ионов, электронейтральных молекул природных вод и стоков и диполей воды. Анализ основополагающих работ Я. Бъеррума (1961), А. А. Гринберга (1971), К. Б. Яцымирского (1954), Ф. Россотти и Х. Россотти (1965), Ф. Басоло и Р. Пирсона (Basolo, Pearson, 1967) в области химии реальных растворов и особенно химии координационных соединений приводит к важному выводу о том, что элементарной составляющей многих реакций в природных и загрязненных водах являются не свободные ионы, а комплексы.

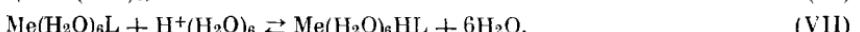
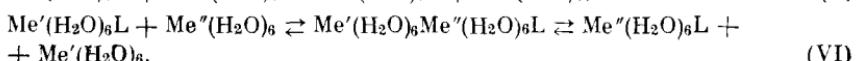
Под комплексом понимается относительно устойчивое электронейтральное или заряженное соединение, образованное ионом металла (центральным ионом) и группой ионов или электронейтральных молекул (лигандом) (Basolo, Pearson, 1967; Дэй, Сэлбин, 1971). Значительная часть компонентов вод в понимании классической гидрохимии в действительности является центральными ионами и лигандами комплексных соединений.

Первыми в ряду таких соединений стоят аквакомплексы, состоящие из простых ионов и диполей воды. Максимальное число

координированных диполей воды, как правило, равно четырем или шести (Бек, 1973).

Образование аквакомплексов по существу является первой стадией процесса гидратации ионов и молекул, энергия которого соответствует теплоте гидратации.

Образование других типов комплексов в водах происходит по одному из следующих механизмов (валентности опущены):



где Me' и Me'' , L' и L'' — соответственно центральные ионы и лиганда.

Первые две реакции относятся к типу реакций ассоциации. Реакции (III), (IV) являются реакциями замещения лиганда или центрального иона [(V), (VI)]. Реакции замещения могут протекать с образованием промежуточного полилигандного (IV) или полиядерного комплекса (VI). К третьему типу относятся реакции протонирования (VII).

В результате первой реакции ассоциации образуются так называемые внешнесферные комплексы, когда присоединение лигандов не связано с нарушением первой сферы диполей воды положительно заряженного аквакомплекса. Вторая реакция приводит к возникновению так называемого внутрисферного комплекса. В принципе вторая реакция ассоциации является реакцией замещения лигандом диполя воды. Собственно же реакции замещения (III) и (VI) протекают с участием как внешне-, так и внутрисферных комплексов. Вообще же в уравнениях комплексообразования для удобства обычно опускают запись координированных молекул воды первой сферы.

Образование комплексов в водах может проходить не только путем ассоциации центрального иона и лиганда, но и в результате ассоциации лиганда с уже имеющимся однотипным комплексом:



M.J. and J. M.J. 10



БОЛ

MeL , $\text{MeL}_2 \dots \text{MeL}_n$ будут равны:

$$K_1^y = \frac{[\text{MeL}]}{[\text{Me}][\text{L}]}, \quad (1)$$

$$K_2^y = \frac{[\text{MeL}_2]}{[\text{MeL}][\text{L}]}, \quad (2)$$

$$K_n^y = \frac{[\text{MeL}_n]}{[\text{MeL}_{n-1}][\text{L}]}, \quad (3)$$

где $[\text{MeL}]$, $[\text{MeL}_2]$, $[\text{MeL}_{n-1}]$ и $[\text{MeL}_n]$ — равновесные концентрации соответствующих комплексов; $[\text{Me}]$ и $[\text{L}]$ — равновесные концентрации металла-комплексообразователя и лиганда. Константы $K_1^y, K_2^y, \dots, K_n^y$ являются промежуточными константами устойчивости комплексов первого, второго, ... n -го порядка. Суммарная константа устойчивости каждого комплекса равна произведению промежуточных констант: $\beta_1^y = K_1^y$; $\beta_2^y = K_1^y K_2^y$; ... $\beta_n^y = K_1^y K_2^y \dots K_n^y$.

Определение концентраций свободных ионов и комплексов в водах основано на совместном решении приведенных уравнений констант устойчивости и уравнений баланса ионов-комплексообразователей и лигандов. Для вод, содержащих n различных ионов-комплексообразователей и m лигандов, уравнения баланса каждого из них имеют следующий вид:

$$A_{\kappa}' = (\text{Me}_{\kappa}) + \sum_{i=1}^m \sum_{(a, b)} a \beta_{(a, b)}^{x, i} (\text{Me}_{\kappa})^a (L_i)^b, \quad (4)$$

$$A_l'' = (L_l) + \sum_{j=1}^n \sum_{(a, b)} b \beta_{(a, b)}^{j, l} (\text{Me}_j)^a (L_l)^b \quad (5)$$

или

$$A_{\kappa}' = (\text{Me}_{\kappa}) \left[1 + \sum_{i=1}^m \sum_{(a, b)} a \beta_{(a, b)}^{x, i} (\text{Me}_{\kappa})^{a-1} (L_i)^b \right], \quad (6)$$

$$A_l'' = (L_l) \left[1 + \sum_{j=1}^n \sum_{(a, b)} b \beta_{(a, b)}^{j, l} (\text{Me}_j)^a (L_l)^{b-1} \right], \quad (7)$$

где A_{κ}' и A_l'' — суммарная активность κ -го иона-комплексообразователя и l -го лиганда; (Me_{κ}) , (Me_j) , (Li_i) и (L_i) — равновесные активности соответственно κ -го и j -го свободного иона-комплексообразователя и i -го и l -го свободного иона лиганда; a и b — соответственно количество центральных ионов и лигандов в комплексах; $\beta_{(a, b)}^{x, i}$ и $\beta_{(a, b)}^{j, l}$ — суммарные константы устойчивости.

Приведенная система из двух уравнений решается относительно (Me) и (L) . При $\alpha = (A_1', A_2', A_3' \dots A_n'; A_1'', A_2'' \dots A_m'') = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_p)$; $Z = [(\text{Me}_1), (\text{Me}_2), (\text{Me}_3), \dots, (\text{Me}_n); (L_1), (L_2), (L_3), \dots, (L_m)]$ =

$= (Z_1, Z_2, Z_3, \dots, Z_p)$ и $p = m + n$ рассматриваемая система уравнений сводится к одному уравнению:

$$Z_s = \frac{\alpha_s}{1 + P_s(Z)}, \quad (8)$$

где $P_s(Z)$ — полиномы от $Z_1, Z_2, Z_3, \dots, Z_p$ с положительными значениями и $s = 1, 2, 3, \dots, p$.

Такое уравнение решается методом последовательных приближений на ЭВМ (Хелгесон, 1967; Гаррелс, Крайст, 1968; Семенов и др., 1968; Тютюнова, 1971).

Советские авторы получили его решение с разного рода допущениями на ЭВМ серии «Минск» для природных и загрязненных подземных и поверхностных вод.

Точность оценки интенсивности процессов комплексообразования загрязняющих компонентов зависит от следующих факторов: 1) соблюдения принятых правил отбора проб загрязненных вод на определенные компоненты; 2) точности и полноты химических анализов проб загрязненных вод; 3) степени совершенства методики расчета комплексов по данным химических анализов.

Заранее предполагая строгое соблюдение правил отбора проб загрязненных вод и высокое качество химических анализов, что вполне возможно при современном состоянии аналитической химии, серьезное внимание необходимо уделить методике подготовки материала для расчета комплексообразования.

Точность расчетов миграционных форм загрязняющих компонентов в значительной мере зависит от правильного выбора величины констант устойчивости комплексов, входящих в состав уравнений комплексообразования. Наиболее полные сводки по константам устойчивости имеются в работах Я. Бьеррума, Дж. Шварценбаха и Дж. Силлена (Bjerrum, Schwarzenbach, Sillen, 1958) и Дж. Силлена и А. Мартелла (Sillen, Martell, 1964).

Ввиду того что для огромного большинства комплексов сейчас получено несколько значений констант устойчивости различными методами и для различных температур, важность их тщательного отбора возрастает. Критерием выбора величины константы устойчивости комплексов являются следующие показатели: 1) температура загрязненных вод; 2) ионная сила воды; 3) величины расхождения между значениями констант, полученных различными методами для одной температуры и одной ионной силы раствора; 4) величина энталпии ΔH° .

При расчетах на основе химического анализа определенной пробы загрязненных вод необходимо брать константы устойчивости для одной заданной температуры, соответствующей ионной силы, близкой к μ пробы. Величины констант, полученные различными методами и разными авторами, не должны резко отличаться друг от друга. Если же эти различия имеют место, оценка константы проводится по величине ΔH° и методами К. Б. Яцмиирского (1954) и М. Х. Карапетьянца (1965).

Необходимо отметить, что в основном величины констант устойчивости комплексов получены для $t = 25^\circ\text{C}$, поэтому расчеты количественного состава комплексов в водах обычно делают для той же температуры.

Однако подбор значений стехиометрических констант устойчивости, соответствующих заданной ионной силе вод, вызывает многочисленные затруднения. В связи с этим использование величин термодинамических констант более рационально.

Термодинамические константы устойчивости комплексов для $t = 25^\circ\text{C}$ можно рассчитать двумя способами. При достаточном количестве величин стехиометрических констант K в широком диапазоне μ (для одного и того же фонаового электролита) термодинамическую константу K^T находили графическим методом по уравнению (Ф. Россотти, Х. Россотти, 1965)

$$\lg K^T = \lg K - \frac{A\mu^{1/2} \sum z^2}{1 + B\mu^{1/2}} - \mu \Sigma C, \quad (9)$$

где A , B , \dot{a} — коэффициенты известного уравнения Дебая — Хюкеля, z — валентность ионов, C — параметр, зависящий от типа заряда и коэффициента взаимодействия электролита. Для реакции



$$\sum z_2 = z_{\text{MeL}_n}^2 - z_{\text{MeL}_{n-1}}^2 - z_{\text{L}}^2, \quad (10)$$

$$\sum C = C_{\text{MeL}_n} - C_{\text{MeL}_{n-1}} - C_{\text{L}}. \quad (11)$$

В отсутствие необходимого объема данных термодинамическую константу рассчитывали по уравнению

$$K^T = K \frac{\gamma_{\text{MeL}_n}}{\gamma_{\text{MeL}_{n-1}} \gamma_{\text{L}}}, \quad (12)$$

где γ_{MeL_n} , $\gamma_{\text{MeL}_{n-1}}$, γ_{L} — коэффициенты активности соответственно комплексов MeL_n , MeL_{n-1} и лиганда L .

При использовании термодинамических констант устойчивости необходим переход от концентраций компонентов к их активностям. Такой переход связан с соответствующими расчетами коэффициентов активности. При ионной силе загрязненных вод $\mu < 0,01$ коэффициенты активности простых ионов рассчитывают по уравнению Дебая — Хюкеля:

$$-\lg \gamma_i = \frac{Az_i^2 V \bar{\mu}}{1 + \dot{a} B V \bar{\mu}}, \quad (13)$$

где ионная сила μ по формуле Льюиса

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2. \quad (14)$$

В приведенных уравнениях γ_i — коэффициент активности i -го компонента; A и B — характеристические константы растворителя (в нашем случае — воды); z — заряд иона i в растворе; c — концентрация в моль/л; d — множитель, величина которого зависит от «эффективного диаметра» иона в растворе.

Наиболее полные сводки значений A , B и d имеются в работах Дж. Манова, Р. Бейтса, В. Хамера, С. Акрела (Manov, Bates, Hamer, Acrel, 1943) и И. Клотца (Klotz, 1964).

Ввиду отсутствия данных по параметрам A , B и d в химии комплексных соединений часто пользуются эмпирическими уравнениями Дж. Килланда (Kielland, 1937), К. Дэвиса (см. Яцимирский, Тетюшкина, 1957), Е. Гугенхайма (см. Ф. Россотти, Х. Россотти, 1965) и В. П. Васильева (1962). Позднее для природных вод Р. М. Гаррелс (Гаррелс, Крайст, 1968) предложил так называемый среднесолевой метод (табл. 2).

Таблица 2. Эмпирические уравнения коэффициентов активности ионов

Уравнение, автор	Верхний предел μ	Литература
<i>Уравнения Килланда</i>		
Неорганические комплексы $\lg \gamma_i = -0,5 z_i^2 \mu^{1/2} / (1 + z_i \mu^{1/2})$	<4 *1	Kielland, 1937
Органические комплексы $\lg \gamma_i = -0,5 z_i^2 \mu^{1/2} / (1 + 2\mu^{1/2})$	$<0,1$	
<i>Уравнение Дэвиса</i>		
$\lg \gamma_i = -0,505 z_i^2 \mu^{1/2} / (1 + \mu^{1/2}) - 0,2\mu$	$<0,8$ **2	Яцимирский, Тетюшкина, 1957
<i>Уравнение Гугенхайма</i>		
$\lg \gamma_i = -0,5 z_i^2 \mu^{1/2} / (1 + \mu^{1/2}) + b\mu$	$<0,5$	Ф. Россотти, Х. Россотти, 1965
<i>Уравнение Васильева</i>		
$\lg \gamma_i = -0,5 z_i^2 \mu^{1/2} / (1 + 1,6 \mu^{1/2}) + b\mu$	<5	Васильев, 1962

*1 Данные автора монографии.

** Уточнено К. Б. Яцимирским и В. Д. Тетюшкиной (1957).

Как установлено К. Б. Яцимирским (Яцимирский, Тетюшкина, 1957), уравнение Дэвиса применимо к водам с $\mu < 0,8$. Наша проверка уравнений Килланда на материалах К. Б. Яцимирского показала, что оно справедливо в отношении неорганических ионов для ионной силы $\mu < 4$. Уравнение Васильева применимо

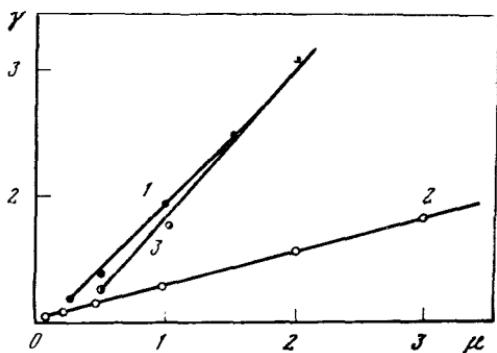


Рис. 1. Коэффициенты активности (γ) CO_2 в растворах Na_2SO_4 (1), NaCl (2) и MgSO_4 (3) с различной ионной силой (μ)

к водам в более широком диапазоне — $\mu < 5$ (Васильев, 1962). Сопоставление рассчитанных величин коэффициентов активности одно-, двух- и трехзарядных ионов свидетельствует о том, что приведенные в табл. 2 уравнения дают близкие значения γ_i (каждое в своем интервале μ), как и среднесолевой метод Гаррелса. Эти уравнения целесообразно использовать для расчетов коэффициентов активности ионов в водах.

Непосредственный расчет коэффициентов активностей электронейтральных комплексов в настоящее время пока невозможен из-за отсутствия даже эмпирических уравнений. Однако, как справедливо отмечают Г. К. Хелгесон (1967), Р. М. Гаррелс и Ч. Л. Крайст (1968), коэффициенты активности электронейтральных комплексов и молекул растворенных газов можно считать примерно одного и того же порядка. В этом смысле рассчитанные нами коэффициенты активности CO_2 в растворах NaCl , Na_2SO_4 , MgSO_4 различной ионной силы будут тождественны коэффициентам активности электронейтральных комплексов (рис. 1). Перечисленные электролиты выбраны как наиболее распространенные в загрязненных подземных водах. Соответствующие расчеты были сделаны по результатам экспериментальных исследований А. Маркхэма и К. Коуба (Markham, Kobe, 1941). Как видно на рис. 1, коэффициенты активности электронейтральных комплексов в водах колеблются в пределах 1,02—3,24 при $t = 25^\circ \text{C}$.

При подготовке данных химического состава загрязненных подземных вод для расчетов на ЭВМ большое значение имеет предварительная оценка значимости комплексов в миграционном процессе. Такая оценка проводится сразу в отношении комплексов первого порядка с помощью несколько видоизмененного критерия С. А. Брусиловского (1963):

$$-\text{p}K^Y < \text{p}L + 1,3, \quad (15)$$

где $\text{p}K^Y$ — показатель константы устойчивости первого порядка; $\text{p}L$ — отрицательный логарифм концентрации лиганда (моль/л). При соблюдении приведенного неравенства данный комплекс со-

ставляет менее 5% от суммарного содержания металла-комплексообразователя и имеет подчиненное значение. В этом случае можно не учитывать все комплексы последующих порядков.

Использование ЭВМ позволяет получать данные по комплексообразованию в загрязненных подземных водах практически при неограниченном наборе ионов-комплексообразователей и лигандов.

2. Комплексообразование в подземных водах, загрязненных промышленными сточными водами

Многочисленные исследования загрязнения подземных вод показывают, что в современных условиях в большинстве случаев источником загрязнения являются смешанные сточные воды. Комплексообразование в подобного рода сточных водах зависит в первую очередь от качественного и количественного состава сбросов отдельных предприятий. Направление и скорость процессов комплексообразования определяются теми условиями среды, которые сформировались при смешении жидких отходов предприятий данного района.

Анализ существующей литературы и наши исследования свидетельствуют, что для большинства смешанных сточных вод характерны определенные ассоциации металлов-комплексообразователей и лигандов. Наиболее типична ассоциация $\text{Na}-\text{Ca}-\text{Mg}-\text{Pb}-\text{Cu}(\text{II})-\text{Zn}-\text{Mn}(\text{II})$. Если смешанные стоки включают отходы предприятий металлообрабатывающей отрасли, к ним добавляются Ni и Cd .

Среди лигандов первое место занимают органические соединения различной природы, идентификация которых в столь неустойчивой среде, как смешанные стоки, затруднительна. Затруднения в идентификации органических соединений и в то же время необходимость более полного их учета компенсируются аналитическими определениями металлов-комплексообразователей, непосредственно связанных в металлоорганические комплексы (Тютюнова, 1967). Такие данные дают достаточно полное представление о роли органических соединений в реакциях комплексообразования.

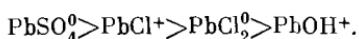
Вторую группу образуют неорганические лиганды, среди которых выделяются анионы SO_4^{2-} , Cl^- и NO_3^- . В зависимости от рН смешанных стоков гидроксильные ионы могут быть активными лигандами.

Результаты соответствующих расчетов на ЭВМ Минск-22 по приведенной выше методике позволяют выявить особенности комплексообразования в смешанных сточных водах с участием перечисленных компонентов. Данные таких расчетов свидетельствуют о том, что натрий не является активным комплексообразователем. Около 99% его находится в виде свободных ионов Na^+ . Примерно 1% натрия входит в состав комплексов NaSO_4^- .

В значительно большем количестве сульфатные комплексы образуют кальций и магний. Содержание CaSO_4^0 и MgSO_4^0 в смешанных стоках колеблется в пределах 9—15% от суммарной концентрации металлов. Как правило, преобладают электронейтральные комплексы MgSO_4^0 . Основная часть кальция и магния (до 85—90%) находится в виде свободных ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Значительная часть свинца сбрасывается в сточные воды в виде металлоорганических соединений. Содержание органических комплексов свинца изменяется от 60 до 40%. Из его неоорганических комплексов наибольшее значение имеют сульфатные и хлоридные комплексы.

Концентрация их убывает в последовательности:



Содержание перечисленных комплексов варьирует в следующих пределах: PbSO_4^0 10—40%, PbCl^+ 35—43%, PbCl_2^0 9—14%. Что же касается хлоридных комплексов PbCl_3^- и PbCl_4^{2-} , то содержание их обычно не превышает 0,1%. Третье место по значимости занимают гидроксокомплексы. Из них выделяется лишь комплекс PbOH^+ . Содержание его составляет 0,4—1% и определяется величиной рН сточных вод.

Ввиду большой устойчивости органических комплексов свинца по сравнению с неорганическими, количество свободных ионов Pb^{2+} определяется интенсивностью и направлением реакций комплексообразования с участием Cl^- и SO_4^{2-} . При тех концентрациях ионов Cl^- и SO_4^{2-} , которые сейчас отмечаются в смешанных сточных водах, наблюдается интенсивная ассоциация Pb^{2+} с указанными лигандами. В связи с этим концентрация свободных ионов Pb^{2+} минимальна, < 0,2%.

Медь находится в смешанных сточных водах в основном в виде различных органических, сульфатных и хлоридных комплексов. Органические комплексы меди составляют 58—88%, CuSO_4^0 10—13%, CuCl^+ до 1,5%. Концентрация CuCl_2^0 , CuCl_3^- и CuOH^+ менее 0,01%. Количество незакомплексованных ионов Cu^{2+} определяется концентрацией и качественным составом органических лигандов и лиганда SO_4^{2-} . В связи с этим содержание ионов Cu^{2+} варьирует в пределах 0,3—28%.

Цинк поступает в сточные воды главным образом в составе органических и сульфатных комплексов. Содержание их соответственно варьирует в пределах 83—85% и 9—12%. Из хлоридных комплексов выделяется лишь комплекс ZnCl^+ , содержание которого не превышает 0,5%. Гидроксокомплексы практического значения не имеют. Колебания в содержании свободных ионов цинка, по-видимому, в основном определяются интенсивностью распада сульфатных комплексов. Диапазон колебаний соответствует 3—8%.

Марганец образует в сточных водах главным образом два компл-

лекса, $MnSO_4^0$ и $MnOH^+$. При этом наибольшее значение имеет сульфатный комплекс. Содержание его соответствует 8,5—12%. Концентрация гидроксокомплекса обычно менее 0,1%. Значительная часть марганца остается в сточных водах в виде иона Mn^{2+} (88—92%).

Критерием количественной оценки интенсивности процессов комплексообразования с участием загрязняющих компонентов может быть так называемая функция закомплексованности Φ , равная $c_m/[M]$, где c_m — общая концентрация присутствующего в водах металла-комплексообразователя; $[M]$ — равновесная концентрация его свободных ионов. При отсутствии комплексообразования в водах $c_m = [M]$ и $\Phi = 1$. В случае интенсивного комплексообразования $[M] \rightarrow 0$ и $\Phi \rightarrow \infty$.

Таблица 3. Закомплексованность основных загрязняющих компонентов в смешанных сточных водах и загрязненных аллювиальных водах

Воды	Компонент								
	Na	Ca	Mg	Mn	Cu	Zn	Pb	Fe(II)	Fe(III)
Сточные	1,4 1,0	1,2 1,1	1,2 1,1	1,2 1,1	293,8 3,6	32,7 13,2	1250,0 770,0		
Аллювиальные									
верхняя часть потока	1,0 1,0	1,8 1,6	1,9 1,6	1,6 1,0	7,2 2,0	47,4 3,8	39,5 1,5	18,0 20	43,0 1,7
нижняя часть потока	1,0 1,0	1,2 1,1	1,2 1,1	1,1 1,0	2,0 1,3	3,4 1,5	21,7 1,0	10,0 20	14,6 1,9

Примечание. В числителе максимальные значения Φ , в знаменателе — минимальные.

Рассчитанные величины Φ (табл. 3) свидетельствуют о том, что наименее интенсивно процессы комплексообразования протекают в стоках с участием кальция, марганца и магния ($\Phi = 1,09 \div 1,17$). В то же время свинец является наиболее активным металлом-комплексообразователем ($\Phi = 770 \div 1250$).

Из изложенного выше следует, что в период транзита и накопления в сточных водах преобладают процессы диссоциации органических комплексов меди, цинка, свинца. Освобождающиеся ионы Cu^{2+} и Zn^{2+} преимущественно ассоциируются с SO_4^{2-} , а Pb^{2+} — с SO_4^{2-} и Cl^- . Одновременно возможно разрушение сульфатных комплексов кальция, магния и марганца. Перечисленные процессы будут протекать и при инфильтрации сточных вод через зону аэрации.

Интересно отметить, что среди комплексных соединений свинца, цинка и меди основную часть (~60—90%) составляют отри-

цательно заряженные и электронейтральные формы. Для натрия, кальция, магния и марганца характерно преобладание положительно заряженных свободных ионов.

В процессе смешения сточных вод с природными подземными водами и фильтрации загрязненных подземных вод существенно меняется направление комплексообразования по сравнению со сточными водами. При этом большую роль играет качественный состав лигандов природных подземных вод и их концентрации. Усиливаются процессы обмена центральных ионов, так как набор их существенно расширяется за счет природных подземных вод.

Результаты многолетних наблюдений показывают, что в загрязненных аллювиальных водах значительная часть натрия мигрирует в виде свободного иона Na^+ . Концентрация его вдоль потока изменяется от 98 до 99,5% от общего содержания c_{Na} . По существу натрий образует лишь два комплекса, NaSO_4^- и NaHCO_3^0 . В верхней части потока концентрация комплексного аниона NaSO_4^- обычно не превышает 1,5%, а комплекса NaHCO_3^0 0,2%. На границе с фоновыми водами содержание их соответственно снижается до 0,12 и 0,01%.

Для кальция также характерны сульфатные и гидрокарбонатные комплексы. Однако роль их в миграционном процессе весьма существенна. Количество комплексов CaSO_4^0 преобладают над комплексами CaHCO_3^+ . На протяжении всего загрязненного потока аллювиальных вод содержание CaSO_4^0 изменяется от 38—42% до 3—4% от c_{Ca} . В то же время концентрация CaHCO_3^+ значительно ниже и ее интервал определяется величинами 4—1%. По сравнению с натрием содержание свободных ионов Ca^{2+} несколько ниже: ~50—95%.

Магний имеет тенденцию к усилению комплексообразования. В его миграции также ведущая роль принадлежит сульфатным и гидрокарбонатным комплексам. Тем не менее содержание их превышает содержание таких же комплексов кальция. Сульфатные комплексы MgSO_4^0 более устойчивы в загрязненном потоке. Концентрация их вдоль потока уменьшается с 39—44% лишь до 4—10%. Содержание MgHCO_3^+ варьирует в интервале 2,5—0,8%. В основном же магний мигрирует в виде ионов Mg^{2+} , концентрация которых составляет в загрязненных водах 57—95%.

Сравнение количественного и качественного состава комплексов натрия, кальция и магния в сточных и загрязненных водах вблизи источника загрязнения показывает, что в процессе формирования последних вначале происходит образование сульфатных и гидрокарбонатных комплексов, а затем их диссоциация. Следствием такой направленности процессов комплексообразования является общее увеличение концентрации свободных ионов этих элементов.

Перенос свинца в загрязненных аллювиальных водах осуществляется в виде свободных ионов и комплексов с органическими лигандами, а также SO_4^{2-} , Cl^- и OH^- . Вблизи источников загрязнения воды, как правило, содержат до 33—96 % органических комплексов свинца промышленных стоков. В процессе миграции в водоносном пласте наблюдается их диссоциация и соответственно уменьшение концентрации до 0—67 % от c_{Pb} . Разрушение органических комплексов свинца идет через образование его сульфатных комплексов, на что указывает обратная зависимость между концентрациями этих видов комплексов. Вблизи источника загрязнения концентрация комплексов PbSO_4^0 может достигать 40—80 %. В нижней части потока она снижается до 4—7 %. Сульфатный комплекс свинца $\text{Pb}(\text{SO}_4)^{2-}$ образуется в малом количестве. Концентрация его обычно не превышает 0,15 % от c_{Pb} .

Хлоридные комплексы свинца представлены PbCl^+ , PbCl_2^0 , PbCl_3^- и PbCl_4^{2-} . Среди них преобладает комплекс PbCl^+ , содержание которого в загрязненных водах изменяется от 10 до 0,05 %. Максимальная суммарная концентрация комплексов PbCl_2^0 , PbCl_3^- и PbCl_4^{2-} составляет не более 0,25 %.

Содержание гидроксокомплексов обусловливается главным образом концентрацией ионов Pb^{2+} и рН вод. Концентрация PbOH^+ всегда превышает суммарную концентрацию комплексов $\text{Pb}(\text{OH})_2^0$ и $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$. Содержание ионов PbOH^+ в загрязненных водах колеблется в довольно широком интервале (28—0,01 %). В составе комплексов $\text{Pb}(\text{OH})_2^0$ и $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ мигрирует не более 0,03 % свинца.

Свободные ионы Pb^{2+} присутствуют в загрязненных аллювиальных водах повсеместно. Концентрация их вниз по потоку увеличивается с 2,5—35 % до 50—90 %.

В аллювиальных водах вблизи источников загрязнения происходит интенсивное разрушение органических комплексов меди, вследствие этого концентрация их, по сравнению со сточными водами, заметно снижается. Освобождающиеся ионы Cu^{2+} немедленно ассоциируются с ионами SO_4^{2-} . Содержание их в верхней части потока обычно достигает 44—84 % от c_{Cu} . Однако сульфатные комплексы меди в процессе миграции в значительной мере диссоциируют. В водах нижней части потока концентрация их снижается до 5—9 %. По сравнению с ними органические комплексы более устойчивы, что выражается в повышении их относительного содержания.

Хлоридные и гидроксокомплексы меди особой роли не играют, так как их суммарная концентрация не превышает 0,1 %. В то же время содержание свободных ионов Cu^{2+} возрастает вниз по потоку с 14—50 % до 48—88 %. Таким образом, общая тенденция процессов комплексообразования с участием меди характеризуется накоплением ионов Cu^{2+} в результате полной диссоциации

комплексов, промежуточной стадией которых является образование сульфатных комплексов.

Характер распределения комплексов цинка в загрязненных водах сходен с распределением комплексов меди. Данные состава комплексных соединений цинка указывают на распад органических комплексов и синтез сульфатных в водах верхней части потока. Здесь концентрация органических комплексов составляет 1—48%, $ZnSO_4^0$ 38—73%. В процессе дальнейшей миграции сульфатные комплексы цинка достаточно быстро диссоциируют, и в водах нижней части потока они составляют 3—5% от c_{Zn} . Стабильность органических комплексов цинка более высокая. При малой суммарной концентрации цинка в нижней части потока они фиксируются в количестве до 64%.

В загрязненных аллювиальных водах наблюдается образование хлоридных и гидроксокомплексов: $ZnCl^+$, $ZnCl_2^0$, $ZnCl_3^-$, $ZnCl_4^{2-}$, $ZnOH^+$, $Zn(OH)_3^-$, $Zn(OH)_4^{2-}$. Однако в общем балансе комплексов существенного влияния они не оказывают, так как концентрация их не превышает 0,02%.

Значительная часть цинка мигрирует в виде свободных ионов Zn^{2+} . По мере удаления от источника загрязнения их содержание увеличивается с 5—26% до 32—64% от c_{Zn} . Свободные ионы Zn^{2+} образуются в результате разрушения органических, сульфатных и хлоридных (в основном $ZnCl^+$) комплексов, поступивших из сточных вод и образовавшихся при их смешении с фоновыми аллювиальными водами.

В загрязненных водах значительная часть марганца незакомплексована. Концентрация ионов Mn^{2+} достигает 62—100%. Среди же комплексных соединений преобладает $MnSO_4^0$. Содержание его колеблется в пределах 0,01—39% от c_{Mn} . Наибольшая концентрация сульфатных комплексов отмечается вблизи источников загрязнения (7—39%). В процессе миграции происходит их распад с образованием свободных ионов Mn^{2+} . В водах нижней части потока содержание $MnSO_4^0$ снижается до 0,1—3%.

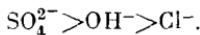
В загрязненных аллювиальных водах Fe^{2+} избирательно образует комплексы с ионами SO_4^{2-} и Cl^- . Максимальные величины концентраций электронейтрального комплекса $FeSO_4^0$ отмечаются в верхней части потока. Они варьируют в пределах 37—72% от $c_{Fe^{2+}}$. В нижней части потока в результате диссоциации содержание $FeSO_4^0$ уменьшается до 3—4%.

Из хлоридных комплексов двухвалентного железа выделяется лишь $FeCl^+$. Однако концентрация его не превышает 0,2% от $c_{Fe^{2+}}$. В процессе миграции комплекс $FeCl_2^0$ диссоциирует на $FeCl^+$ и Cl^- . В интервале рН 6,5—7,9 гидроксокомплексы Fe^{2+} существенного значения не имеют.

В целом среди процессов комплексообразования с участием Fe^{2+} преобладают процессы диссоциации комплексов высших по-

рядков на комплексы низших порядков и свободные ионы Fe^{2+} . Следствием этого является увеличение концентрации ионов Fe^{2+} в составе золей гидроксации.

По интенсивности комплексообразования с участием Fe^{3+} анионы-лиганды образуют последовательность:



Среди сульфатных комплексов ведущая роль принадлежит FeSO_4^+ . Вблизи источника загрязнения содержание его в подземных водах колеблется в пределах 9—17% от $c_{\text{Fe}^{3+}}$. По мере удаления от источника концентрация FeSO_4^+ уменьшается до 1—4%. Второй сульфатный комплекс железа(III) $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ образуется в весьма малом количестве. Содержание его по всему пути загрязненного потока изменяется от 0,1 до 0,01%.

Гидроксокомплексы железа (III) представлены FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ и $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$. Концентрация FeOH^{2+} может возрастать до 55,5%, главным образом за счет ассоциации ионов Fe^{3+} и OH^- . Комплексы $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ и $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ менее устойчивы и их содержание не превышает 0,20%.

В общем балансе хлоридных комплексов основную часть составляет FeCl^{2+} . В этом комплексе связано до 2% общего количества железа(III). Содержание FeCl_2^+ и FeCl_3^0 составляет не более 0,5%. Следует отметить, что в загрязненных подземных водах большая часть железа(III) мигрирует в виде золей гидроокиси.

Общую интенсивность процессов комплексообразования в загрязненных водах целесообразно оценить на основе функции закомплексованности загрязняющих компонентов (см. табл. 3). Приведенные в таблице данные свидетельствуют о том, что при смешении сточных и фоновых аллювиальных вод происходит возрастание интенсивности процессов комплексообразования с участием кальция и магния. Функция закомплексованности кальция и магния в загрязненных водах вблизи источников загрязнения возрастает до 1,8 и 1,9 соответственно по сравнению со сточными водами ($\Phi = 1,2$). Для загрязненных вод нижней части потока Φ_{Ca} и Φ_{Mg} постепенно снижаются до 1,05 за счет диссоциации главным образом сульфатных комплексов. Наиболее низкие величины функции закомплексованности характерны для натрия. Они колеблются в пределах 1,01—1,004.

В загрязненных водах, так же как и в сточных, свинец остается наиболее активным металлом-комплексообразователем. Закомплексованность свинца в загрязненных аллювиальных водах уменьшается в 20—600 раз по сравнению со стоками. Φ_{Pb} для загрязненных вод составляет 2—42. Столь резкое снижение закомплексованности свинца в основном обусловлено диссоциацией его органических комплексов.

В процессе инфильтрации промышленных стоков и движения потока загрязненных вод к естественной дрене Φ_{Cu} уменьшается

с 293,8 до 7,2—1,3 главным образом вследствие диссоциации органических комплексов. По сравнению с медью цинк отличается более высокими значениями Φ (47,4—1,5). Интенсивность реакций диссоциации комплексов цинка в аллювиальных водах вблизи источников загрязнения в 2—4 раза выше, чем в сточных водах. Однако достаточно высокие величины Φ_{Zn} указывают на определенную стабильность некоторой группы его комплексов в загрязненных водах.

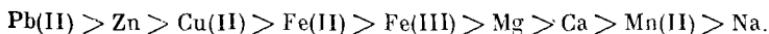
Закомплексованность марганца варьирует в интервале 1,6—1,0. Некоторое увеличение Φ_{Mn} в аллювиальных водах вблизи источников загрязнения по сравнению со сточными водами (см. табл. 3) связано с образованием сульфатных и гидрокарбонатных комплексов.

Необходимо отметить, что значительная часть анионов-лигандов стоков ассоциируется в подземных водах с ионами Fe^{2+} . При этом $\Phi_{Fe^{2+}}$ становится равной 18—20. В процессе фильтрации за грязненных вод закомплексованность железа(III) может меняться в пределах 43,0—1,9.

Рассмотренные данные свидетельствуют о том, что суммарная закомплексованность центральных ионов загрязняющих компонентов значительно снижается по мере развития ареалов загрязнения подземных вод. Особая роль столь многообразных процессов комплексообразования заключается в трансформировании наиболее токсичных и наиболее миграционно способных металлоорганических соединений в менее устойчивые неорганические простые и комплексные формы.

Соотставление величин Φ рассматриваемых металлов-комплексообразователей позволяет сделать некоторые обобщения. В процессе инфильтрации стоков через зону аэрации и их последующего смешения с фоновыми подземными водами происходят реакции диссоциации металлоорганических соединений с образованием свободных ионов металлов или реакции обмена органических лигандов комплексов на ион SO_4^{2-} . Значительная часть свободных ионов металлов-комплексообразователей также преимущественно ассоциируется с сульфат-ионом.

В процессе фильтрации загрязненных вод в водоносном горизонте продолжается разрушение металлоорганических комплексов, которое протекает сопряженно с диссоциацией значительной части сульфатных комплексов. В загрязненных водах повышается роль гидрокарбонатных комплексов макрокатионов. В переносе микрокомпонентов существенное значение приобретают комплексы с анионами OH^- и Cl^- вида MeL (особенно в переносе железа(III) и свинца). В целом устойчивость комплексных соединений в загрязненных водах изменяется в следующей последовательности:



3. Концентрационные поля устойчивости миграционных форм ингредиентов в загрязненных подземных водах

Соотношение свободных ионов и комплексов ингредиентов в загрязненных водах при постоянной температуре определяется концентрацией ионов-комплексообразователей и лигандов, устойчивостью комплексных форм в данных условиях. В связи с этим для прогноза распространения загрязнения в водоносном пласте особое значение приобретает выявление границ концентрационных полей устойчивости миграционных форм наиболее распространенных ингредиентов. Для расчета таких полей нами был применен метод Я. Бьеррума (1961), который в принципе сводится к решению систем уравнений баланса вещества и констант устойчивости (и уравнений равновесия ионов с осадком соответствующего соединения для условий осаждения). При расчетах использовались значения термодинамических констант устойчивости с целью получения сравнимых результатов.

Концентрационные поля устойчивости, как и приведенные выше данные по комплексообразованию, соответствуют $t = 25^\circ\text{C}$. Содержание миграционных форм выражены через безразмерную величину α , равную отношению содержания свободного иона или комплекса к суммарной концентрации металла-комплексообразователя. Учитывая, что загрязненные подземные воды характеризуются широким диапазоном ионной силы μ , содержания лигандов выражены через их активности a_L (моль/л). Используемый метод дает зависимость α от концентрации свободных ионов лиганда. Однако для высоких концентраций лигандов и достаточно низких по сравнению с ними содержаний ряда металлов (Pb, Zn, Cu, Mn, Ni, Co, Cd, Fe), которые наблюдаются в загрязненных подземных водах, можно сделать допущение, приняв $[L] \approx c_L$.

Рассчитанные поля устойчивости свободных ионов и комплексов основных ингредиентов для вод вне зоны их осаждения изображены графически на рис. 2—9. В соответствии с рис. 2 и 3, нижние границы образования гидроксокомплексов кальция, магния, свинца, меди, цинка, марганца, железа, никеля и кадмия находятся как в кислой, так и в щелочной области изменения pH вод. С повышением числа гидроксильных групп в комплексе возрастает величина pH, которая стимулирует протекание реакции его образования. Гидроксокомплексы MgOH^+ , CaOH^+ , CuOH^+ , MnOH^+ появляются в водах при pH более 8,4; 9,6; 6,6 и 6,5 соответственно. Верхняя граница их полей определяет максимальное содержание комплекса. Она располагается в щелочной области и практически совпадает с границей осаждения компонентов (pH 8,5—12,5). В этих условиях гидроксокомплексы находятся в равновесии с осаждающейся (осажденной) или растворяющейся гидроокисью. Наиболее устойчивой формой в системе $\text{Me}^{2+}-\text{MeOH}^+$ (где $\text{Me}^{2+} = \text{Ca}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$) будут свободные ионы.

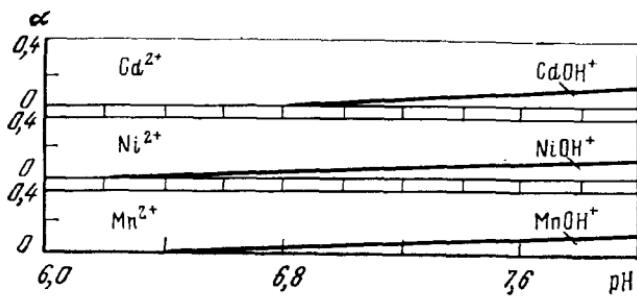


Рис. 2. Концентрационные поля устойчивости гидроксокомплексов кадмия, никеля и марганца в загрязненных водах

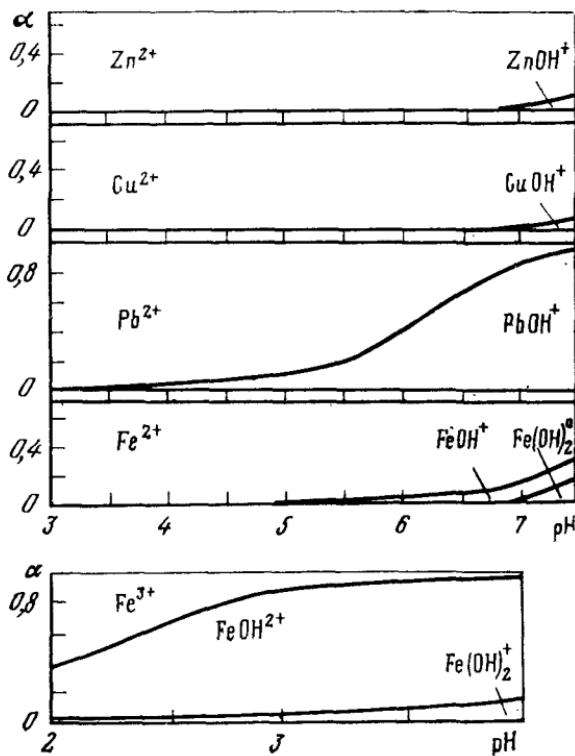


Рис. 3. Концентрационные поля устойчивости гидроксокомплексов цинка, меди, свинца и железа в загрязненных водах

Образование комплекса PbOH^+ начинается в водах при $\text{pH} > 3,2$. Ионы Pb^{2+} максимально связаны в гидроксокомплексы при $\text{pH} 7,2$. Гидроксокомплексы $\text{Pb}(\text{OH})_2^0$ и $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ стабильны в водах при $\text{pH} > 8$. Верхние границы их концентрационных полей совмещены с границей осаждения гидроокиси свинца. Сравнение площади концентрационных полей ионов Pb^{2+} и PbOH^+ свидетельствует о том, что они устойчивы в достаточно широком диапазоне pH .

Накопление в водах гидроксокомплексов цинка происходит при $\text{pH} > 6,7$, когда образуется первый из них, ZnOH^+ . Комpleксы $\text{Zn}(\text{OH})_2^0$ и $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ характерны для слабощелочных и щелочных сред ($\text{pH} > 7,6$). В процессе выпадения гидроокиси цинка до $\text{pH} 8$ в равновесии с ней находятся перечисленные выше ионы и $\text{Zn}(\text{OH})_2^0$. В этом диапазоне pH наиболее устойчив ион Zn^{2+} . Ионы $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ и особенно $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ не свойственны природным и загрязненным подземным водам, так как они наиболее стабильны в сильнощелочных средах, когда происходит растворение гидроокиси цинка ($\text{pH} > 10,5$).

Гидролиз ионов Fe^{2+} с образованием комплексов FeOH^+ и $\text{Fe}(\text{OH})_2^0$ протекает в интервале $\text{pH} 4,9-9,7$, заканчиваясь осаждением гидроокиси $\text{Fe}(\text{II})$. Электронейтральные комплексы $\text{Fe}(\text{OH})_2^0$ появляются в водах при $\text{pH} > 6,9$ (см. рис. 3). Устойчивость ионов Fe^{2+} и FeOH^+ в загрязненных слабокислых и слабощелочных водах неравноцenna. Комплекс $\text{Fe}(\text{OH})_2^0$ стабилен в более узком диапазоне pH ($6,9-9,7$). В то же время ионы $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ не будут характерны для рассматриваемых вод, так как заметные их количества образуются в результате растворения гидроокиси железа(II) при $\text{pH} > 13,5$.

В процессе гидролиза ионов Fe^{3+} происходит образование гидроксокомплексов FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ (см. рис. 3). Возможно также образование и двуядерного комплекса $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$. Ионы Fe^{3+} свойственны сильноокислым водам с $\text{pH} < 4,1$. Миграция железа(III) в водах с более высокими значениями pH протекает в основном в виде FeOH^{2+} , комплексов с другими лигандами или в виде золя гидроокиси, осаждение которого в загрязненных подземных водах часто завершается при $\text{pH} 4,1$.

Интересно отметить, что гидролиз Fe^{3+} протекает в сильноокислых растворах, охватывая область $\text{pH} 0-4,1$. Образование перечисленных комплексов начинается соответственно с $\text{pH} > 0$; $1,7$; $1,5$ и $\sim 3,0$. В сильноокислых природных и загрязненных водах среди гидроксокомплексов железа(III) будут пресбладать FeOH^+ и в меньшей степени $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$. Миграция железа(III) в виде Fe^{3+} будет минимальна.

В загрязненных подземных водах область стабильности комплексов NiOH^+ и $\text{Ni}(\text{OH})_2^0$ соответствуют интервалам $\text{pH} 6,05-9,5$ и $7,4-9,5$ (см. рис. 2). Верхней границей является грани-

ца осаждения гидроокиси. Соотношение размеров концентрационных полей показывает, что ион Ni^{2+} устойчив в водах более широкого диапазона рН, чем NiOH^+ и Ni(OH)_2^0 . Комплекс Ni(OH)_2^0 не может быть преобладающей миграционной формой никеля ввиду низкой его стабильности. В данном интервале рН невозможно образование в водах аниона Ni(OH)_3^- .

Образование гидроксокомплексов кадмия начинается в водах с рН 6,85 (см. рис. 2). Преобладающей формой миграции кадмия может быть Cd^{2+} . Устойчивость гидроксокомплексов CdOH^+ и Cd(OH)_2^0 почти одинакова. Однако они не будут одними из основных форм кадмия в загрязненных и фоновых подземных водах. В то же время комплекс Cd(OH)_3^- не будет характерен даже для загрязненных вод.

Роль гидрокарбонатных комплексов в миграции компонентов вод неоднократно отмечалась рядом исследователей (Белякова и др., 1962; Голова и др., 1970). Однако возможности количественной ее оценки крайне ограничены в связи с отсутствием данных по константам устойчивости комплексов большинства элементов. В настоящее время имеются лишь значения констант устойчивости гидрокарбонатных комплексов натрия, кальция, магния и марганца. По этим данным и были рассчитаны концентрационные поля их устойчивости (см. рис. 4). В соответствии с рисунком образование комплексов NaHCO_3^0 , CaHCO_3^+ , MgHCO_3^+ и MnHCO_3^+ в водах начинается при концентрации HCO_3^- не менее ~ 120 , 3,8, 4,6 и $\sim 0,1 \text{ mg/l}$ соответственно. Учитывая максимальное содержание бикарбонат-иона в природных и загрязненных подземных водах (~ 1200 — 1600 mg/l), можно сказать, что содержание перечисленных комплексов в них не будет превышать $\sim 8\%$. Следовательно, для этих компонентов их бикарбонатные комплексы не будут преобладающей миграционной формой. В такой бикарбонатной системе поля устойчивости свободных ионов превышают поля устойчивости комплексов¹, за исключением MnHCO_3^+ .

Из числа нитратных комплексов можно выделить комплексы CaNO_3^+ , PbNO_3^+ , CdNO_3^+ и FeNO_3^{2+} . Нитратные комплексы остальных рассматриваемых компонентов или не обнаружены (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+}), или характеризуются противоречивыми величинами констант их устойчивости (Ni^{2+} , Co^{2+}). Образование комплексов CaNO_3^+ , PbNO_3^+ , CdNO_3^+ и FeNO_3^{2+} начинается в водах при содержании нитрат-иона более 66, 8,5, 50 и 13 mg/l соответственно (см. рис. 5). При максимальной концентрации NO_3^- в загрязненных подземных водах $\sim 400 \text{ mg/l}$ максимально возможное содержание перечисленных комплексов будет не более $\sim 1, 8, 5$ и 7% . Сравне-

¹ Концентрационные поля устойчивости карбонатных комплексов ингредиентов в загрязненных подземных водах содового типа не рассматриваются в связи с отсутствием данных по K^y .

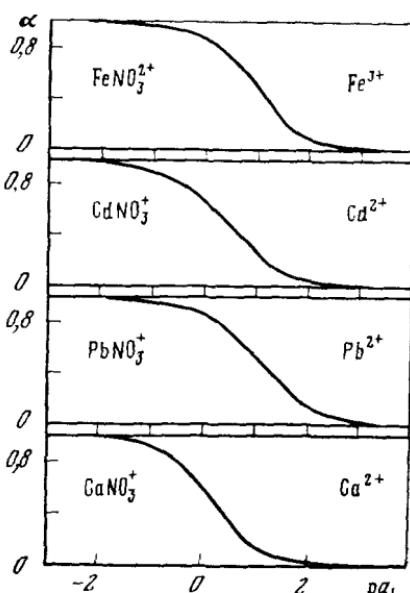
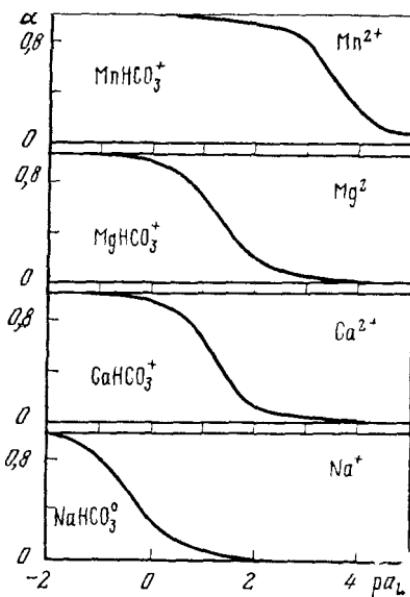


Рис. 4. Концентрационные поля устойчивости гидрокарбонатных комплексов марганца, магния, кальция и натрия в загрязненных водах

Рис. 5. Концентрационные поля устойчивости нитратных комплексов железа(III), кадмия, свинца и кальция в загрязненных водах

ние размеров полей устойчивости свободных ионов Ca^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} и Fe^{3+} и их нитратных комплексов показывает, что последние будут иметь решающее значение в миграционном процессе при более высоких содержаниях NO_3^- .

Качественный состав хлоридных комплексов в загрязненных подземных водах весьма разнообразен. Как отмечалось выше, многие рассматриваемые компоненты образуют комплексы, в которых число лигандов равно трем и четырем.

Комpleксы CuCl^+ , CuCl_2^0 и CuCl_3^- появляются в водах, если концентрация хлор-иона в них не менее ~ 34 , 148 и 980 мг/л (см. рис. 6). Комплекс CuCl_2^0 наряду с ионом CuCl^+ может быть преобладающей формой миграции меди, на что указывают примерно одинаковые размеры их концентрационных полей. Первое место по значимости занимает свободный ион Cu^{2+} . Интервал устойчивости аниона CuCl_3^- существенно меньше.

Образование хлоридных комплексов свинца начинается в водах при более низких концентрациях хлор-иона: PbCl^+ при $c_{\text{Cl}} \geqslant 1 \text{ мг/л}$; $\text{PbCl}_2^0 - c_{\text{Cl}} \geqslant 2,5 \text{ мг/л}$; $\text{PbCl}_3^- - c_{\text{Cl}} > 67,5 \text{ мг/л}$ и PbCl_4^{2-} при $c_{\text{Cl}} \geqslant 378 \text{ мг/л}$ (см. рис. 6). Практически комплексы PbCl^+ и PbCl_2^0 могут быть преобладающей формой миграции свинца.

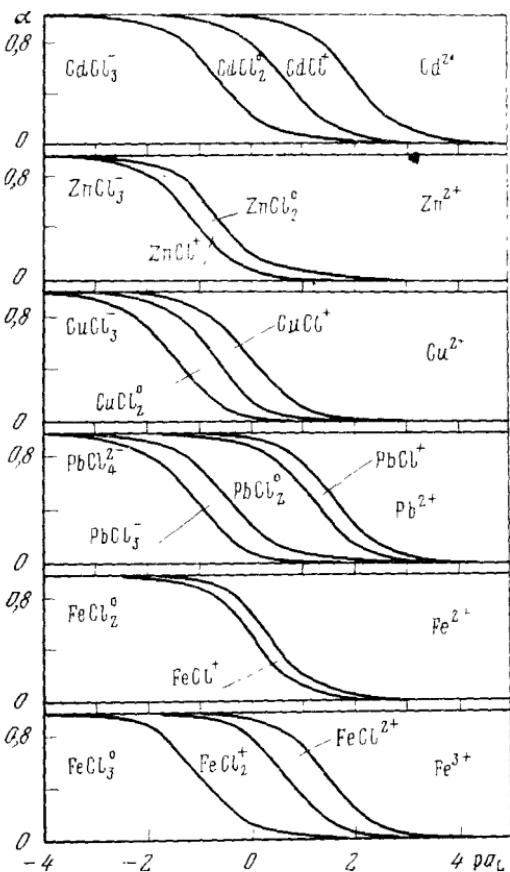


Рис. 6. Концентрационные поля устойчивости хлоридных комплексов кадмия, цинка, меди, свинца и железа в загрязненных водах

ца в загрязненных подземных водах. Верхняя граница концентрационных полей хлоридных комплексов совпадает с границей осаждения свинца в виде $PbCl_2$. Минимальное содержание Cl^- в водах, необходимое и достаточное для ассоциации его с Zn^{2+} , соответствует ~ 110 мг/л. Концентрационные поля устойчивости $ZnCl^+$ и $ZnCl_2^0$ примерно одинаковы, что свидетельствует о равноценности этих форм миграции цинка в загрязненных подземных водах хлоридного типа.

Устойчивость комплексов $FeCl^+$ и $FeCl_2^0$ возрастает с увеличением концентрации Cl^- начиная с ~ 15 и 34 мг/л соответственно (см. рис. 6). В то же время Fe^{3+} образует хлоридные комплексы $FeCl^{2+}$, $FeCl_2^+$ и $FeCl_3^0$ при более низких содержаниях хлор-иона — 1,2, 7,5 и ~ 34 мг/л. Судя по размерам концентрационных полей, все хлоридные комплексы железа(II, III), не исключая и $FeCl_3^0$,

могут быть ведущими его миграционными формами. Они характеризуются достаточно высокой устойчивостью.

Хлоридные комплексы кадмия CdCl^+ , CdCl_2^0 и CdCl_3^- появляются в водах при концентрациях Cl^- более 0,1, 7, 131 мг/л. Поля устойчивости ионов Cd^{2+} и CdCl^+ примерно равнозначны. Не менее устойчив отрицательно заряженный комплекс CdCl_2^0 . Как видно из рис. 6, все хлоридные комплексы кадмия будут иметь большое значение в переносе кадмия в загрязненных подземных водах хлоридного типа.

Соответствующие расчеты для максимального содержания хлор-иона, ~100 г/л ($\mu = 3$), наблюдавшегося в загрязненных подземных водах, позволяют получить максимально возможные величины концентраций рассмотренных выше хлоридных комплексов в процентах от суммарного содержания металла. Содержание CuCl^+ , CuCl_2^0 и CuCl_3^- не будет превышать соответственно 50, 25 и 7%. Для хлоридных комплексов цинка характерны следующие величины: ZnCl^+ и ZnCl_2^0 26%, ZnCl_3^- 6% и ZnCl_4^{2-} 8%. Содержание комплексов PbCl^+ , PbCl_2^0 , PbCl_3^- и PbCl_4^{2-} составит не более 3, 62, 30 и 10% соответственно. Верхняя граница концентраций хлоридных комплексов железа(II, III) ограничивается следующими величинами (%): FeCl^+ 25, FeCl_2^0 60, FeCl^{2+} 7, FeCl_2^+ 76, FeCl_3^0 12. Содержание комплексов кадмия и никеля не будет превышать следующие значения (%): CdCl^+ 11, CdCl_2^0 65, CdCl_3^- 30.

Сульфат-ион является одним из наиболее активных лигандов. Это обуславливает образование сульфатных комплексов при достаточно низких концентрациях его в водах (см. рис. 7, 8). Для образования комплексов CaSO_4^0 , MgSO_4^0 , MnSO_4^0 , ZnSO_4^0 , FeSO_4^0 , NiSO_4^0 , CdSO_4^0 и CoSO_4^0 содержание SO_4^{2-} должно быть не менее 0,45—0,6 мг/л. Более низкие предельные величины концентраций сульфат-ионов (~0,4 мг/л) необходимы для образования комплексов железа(III). Соответствующие концентрации SO_4^{2-} для PbSO_4^0 и $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ составляют ~0,3 и ~14 мг/л. Самый высокий нижний предел содержания SO_4^{2-} существует для аниона NaSO_4^- — ~19 мг/л. Концентрационные поля устойчивости свободных ионов и рассматриваемых сульфатных комплексов почти равнозначны. В связи с этим последние, несомненно, относятся к числу миграционных форм ингредиентов, имеющих большое значение в их переносе.

Максимальные концентрации сульфатных комплексов ингредиентов обычно характерны для загрязненных подземных вод сульфатного типа ($c_{\text{SO}_4^{2-}} = 10$ г/л, $\mu \approx 0,1$). Вблизи источников загрязнения содержание CaSO_4^0 , ZnSO_4^0 , NiSO_4^0 , FeSO_4^0 в таких водах будет не более 8%. Несколько меньшие величины получены исходя из их концентрационных полей устойчивости для CuSO_4^0 ,

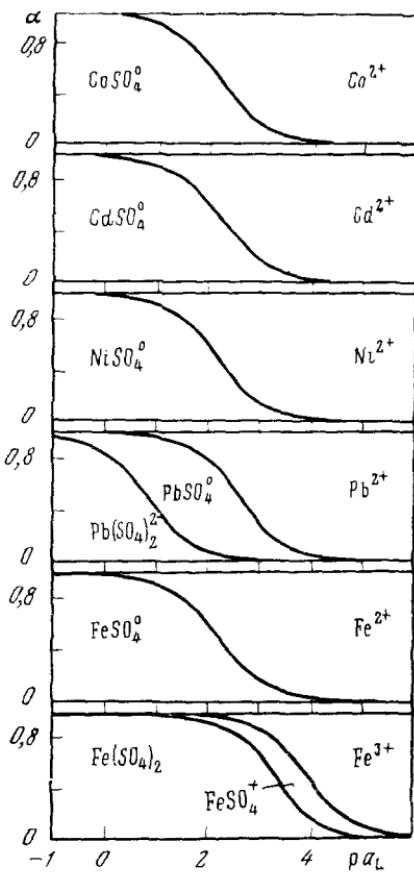
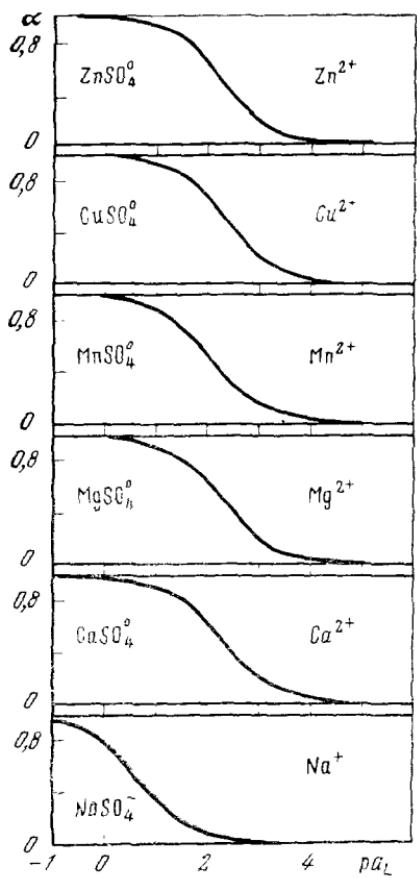
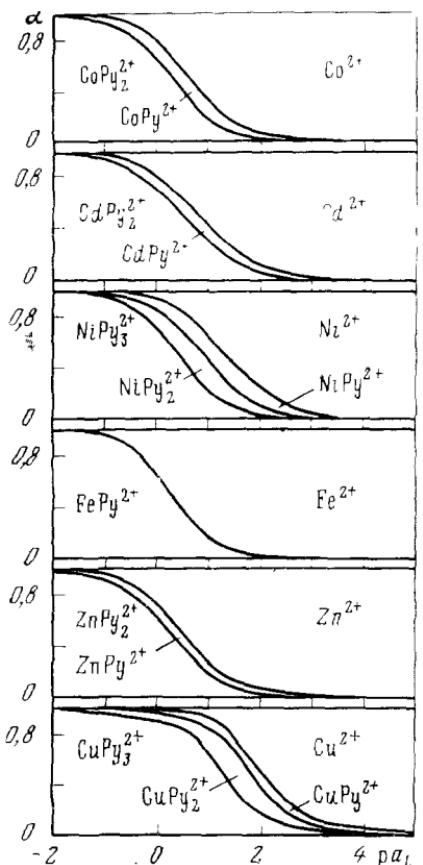


Рис. 7. Концентрационные поля устойчивости сульфатных комплексов цинка, меди, марганца, кальция и натрия в загрязненных водах

Рис. 8. Концентрационные поля устойчивости сульфатных комплексов кобальта, кадмия, никеля, свинца и железа в загрязненных водах

$MnSO_4^0$ и $CoSO_4^0$ — 85 %. Большое значение в миграции магния приобретает $MgSO_4^0$ (90 %). До 98 % $Fe^{(III)}$ и до 93 % Pb могут находиться в составе сульфатных комплексов ($FeSO_4^+$ и $Fe(SO_4)_2^-$, $PbSO_4^0$ и $Pb(SO_4)_2^{2-}$). Содержание $CdSO_4^0$ не превысит ~ 82 %. В то же время ассоциация Na^+ и SO_4^{2-} менее интенсивна. Максимально возможное содержание аниона $NaSO_4^-$ определяется величиной ~ 18 %.

Как отмечалось выше, оценка полей устойчивости комплексов ионов металлов с органическими лигандами (пиридином, фенолами, формальдегидом и т. п.) пока невозможна из-за отсутствия значений констант устойчивости комплексов с подавляющим большинством ионов-комплексообразователей. Имеющиеся материалы не позволяют даже применить для их расчета известные прибли-



женные методы М. Х. Карапетьяна (1965). Исключение лишь можно сделать для комплексов с пиридином, приняв значения K_y , полученные исходя из величин концентрационных констант (для $\mu = 0,5$) (Sillen, Martell, 1964).

Рассчитанные по ним поля устойчивости представлены в виде графиков на рис. 9. Полученные данные показывают, что ассоциация пиридинина с ионами меди происходит при его концентрации в загрязненных водах не менее 0,9, 1,1, 3,6 и 7,8 мг/л. При этом соответственно образуются комплексы с числом лигандов от одного до четырех.

Более широкий диапазон концентраций характерен для комплексов никеля, 3,7—25,8 мг/л, причем для интенсивного образования комплекса NiPy_2^{2+} содержание пиридинина должно быть более 7,4 мг/л (см. рис. 9). Комpleксы цинка, кадмия, кобальта и железа(II) с пиридином образуются при более высоких концентрациях пиридинина, 25, 17, 38 и 71 мг/л соответственно. При наблюдающемся максимальном содержании пиридинина в загрязненных подземных водах существенное значение в миграционном процессе имеют лишь пиридинаты меди и никеля.

При загрязнении подземных вод смешанными стоками суммарное содержание ингредиентов обычно ниже, чем при загрязнении стоками отдельных отраслей промышленности. В связи с этим качественно-количественный состав комплексов и свободных ионов существенно меняется. При максимальных концентрациях лигандов в водах [в г/л: Cl^- 1,0; SO_4^{2-} 1,0; HCO_3^- 0,20; NO_3^- 0,15 и pH 7—8 ($\mu \approx 0,1$)] содержания комплексов в водах вблизи источников загрязнения будут иметь следующие значения: для гидрокарбонатных комплексов NaHCO_3^+ , CaHCO_3^+ и MgHCO_3^+ характерны величины $\sim 1,5$, ~ 8 и $\sim 8\%$. Из нитратных комплекс-

Рис. 9. Концентрационные поля устойчивости комплексов кобальта, кадмия, никеля, железа, цинка и меди с пиридином в загрязненных водах

ных водах существенное значение имеют лишь пиридинаты меди и никеля.

При загрязнении подземных вод смешанными стоками суммарное содержание ингредиентов обычно ниже, чем при загрязнении стоками отдельных отраслей промышленности. В связи с этим качественно-количественный состав комплексов и свободных ионов существенно меняется. При максимальных концентрациях лигандов в водах [в г/л: Cl^- 1,0; SO_4^{2-} 1,0; HCO_3^- 0,20; NO_3^- 0,15 и pH 7—8 ($\mu \approx 0,1$)] содержания комплексов в водах вблизи источников загрязнения будут иметь следующие значения: для гидрокарбонатных комплексов NaHCO_3^+ , CaHCO_3^+ и MgHCO_3^+ характерны величины $\sim 1,5$, ~ 8 и $\sim 8\%$. Из нитратных комплекс-

сов только PbNO_3^+ и FeNO_3^{2+} будут присутствовать в количестве не более $\sim 1\%$.

Загрязненные воды будут отличаться полным отсутствием гидроксокомплексов натрия, кальция, магния. В гидроксокомплексы может быть связано до 8% марганца, 9% меди и 0,5% цинка. В составе комплексов FeOH^+ и Fe(OH)_2^0 может находиться соответственно 35 и 8% железа(II). Существенно повышается роль комплексов свинца PbOH^+ и Pb(OH)_2^0 , предельно возможное содержание которых определяется величинами 90 и $< 1\%$. В составе гидроксокомплексов первого порядка будет мигрировать 8—10% никеля и кадмия.

Содержание хлоридных комплексов не превысит следующих величин (%): $\text{CuCl}^+ 5$; $\text{PbCl}^+ 45$; $\text{ZnCl}^+ 3$; $\text{FeCl}^+ 8$; $\text{FeCl}_2^{2+} \sim 38$; $\text{CdCl}^+ 70$. Концентрация комплексов с числом лигандов 2, 3 и 4 значительно ниже (%): $\text{CuCl}_2^0 3$; $\text{PbCl}_2^0 \sim 38$; $\text{PbCl}_3^+ \sim 3$; $\text{ZnCl}_2^0 \sim 3$; $\text{ZnCl}_3^- \sim 15$; $\text{ZnCl}_4^{2-} < 1$; $\text{FeCl}_2^0 \sim 5$; $\text{FeCl}_3^+ 9$; $\text{CdCl}_2^0 10$; $\text{CdCl}_3^- 2$. При этом полностью отсутствуют комплексы CuCl_3^- и FeCl_3^0 .

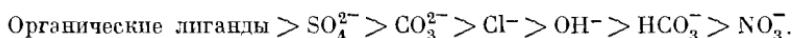
Большую роль в миграционном процессе играют сульфатные комплексы. Максимальные их концентрации характерны для загрязненных подземных вод сульфатного типа. Содержание CaSO_4^0 , MgSO_4^0 , MnSO_4^0 , CuSO_4 , FeSO_4^0 , ZnSO_4^0 , NiSO_4^0 , CdSO_4^0 составит не более 40—45%. Примерно 38% кобальта входит в состав комплекса CdSO_4^0 . Сульфатные комплексы свинца могут иметь решающее значение в миграционном процессе. В составе PbSO_4^0 и $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ может находиться соответственно до 60 и 10% свинца. Наиболее интенсивные реакции образования сульфатных комплексов в подземных водах, загрязненных смешанными стоками, будут происходить с участием Fe^{3+} . При прочих равных условиях максимально возможное содержание его сульфатных комплексов FeSO_4^+ и $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ определяется величинами 95 и 89%. Натрий присутствует лишь в виде свободного иона.

В загрязненных подземных водах переходного типа вблизи границы природных подземных вод концентрация лигандов уменьшается до следующих значений (в g/l): $\text{Cl}^- \leqslant 0,02$; $\text{SO}_4^{2-} \sim 0,10$; $\text{HCO}_3^- \leqslant 0,50$; $\text{NO}_3^- \sim 0,002$ ($\text{pH } 6,5-7,0$; $\mu = 0,002$). В связи с этим происходит полная диссоциация следующих комплексов: NaHCO_3^0 , всех пиратных комплексов, хлоридных комплексов меди, цинка и железа(II), а также FeCl_3^0 , PbCl_3^- и CdCl_3^- . Их концентрация будет равна нулю. Содержание (%) CaHCO_3^0 и MgHCO_3^+ сокращается до 3—5, PbCl^+ и PbCl_2^0 до 5—3, FeCl_2^+ и FeCl_2^{2+} до 3—1, CdCl^+ и CdCl_2^0 — до 2—1. Концентрация гидроксокомплексов составит (%): MnOH^+ , ZnOH^+ и CuOH^+ 8—7; $\text{Zn(OH)}_3^- 2$; NiOH^+ , CdOH^+ и $\text{Cd(OH)}_2^0 \sim 5$. Максимальное содержание PbOH^+ не превысит $\sim 95\%$. Достаточно высокая интен-

сивность гидролиза характерна для железа(II). При этом концентрация FeOH^+ и FeOH_2^0 резко отличны и составляют 38 и 2% соответственно. Полностью отсутствуют комплексы CaOH^+ , MgOH^+ , Pb(OH)_2^0 и Ni(OH)_2^0 . Гидроксокомплексы железа(III) имеют подчиненное значение.

Концентрация сульфатных комплексов кальция, магния, меди, цинка, железа(II) уменьшится вдвое. Содержание MnSO_4 и NiSO_4 станет равным $\sim 15\%$, CdSO_4 , $\text{CoSO}_4 \leqslant 12\%$. В составе комплексов PbSO_4^0 и $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ будет находиться не более 22% свинца (20 и 2% соответственно). Высокая закомплексованность свойственна железу(III). Концентрация комплексов FeSO_4^+ и $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ изменится сравнительно мало и составит не более 32 и 58%.

Таким образом, в процессе развития ареалов загрязнения подземных вод устойчивость различных комплексных миграционных форм ингредиентов различна. В целом устойчивость комплексов с рассмотренными лигандами уменьшается в следующей последовательности:



При формировании основного типа загрязненных подземных вод ведущей тенденцией комплексообразования будет интенсивное образование хлоридных, сульфатных, карбонатных комплексов и гидроксокомплексов, сопровождающееся гидролизом металлоорганических соединений. В водах переходного типа все макрокомпоненты будут мигрировать главным образом в виде свободных ионов и сульфатных комплексов. Наиболее устойчивыми миграционными формами микрокомпонентов становятся некоторые металлоорганические и сульфатные комплексы. Рассмотренные результаты исследований комплексообразования в загрязненных подземных водах по натурным наблюдениям подтверждают сделанные выводы.

4. Факторы устойчивости миграционных форм ингредиентов в загрязненных подземных водах

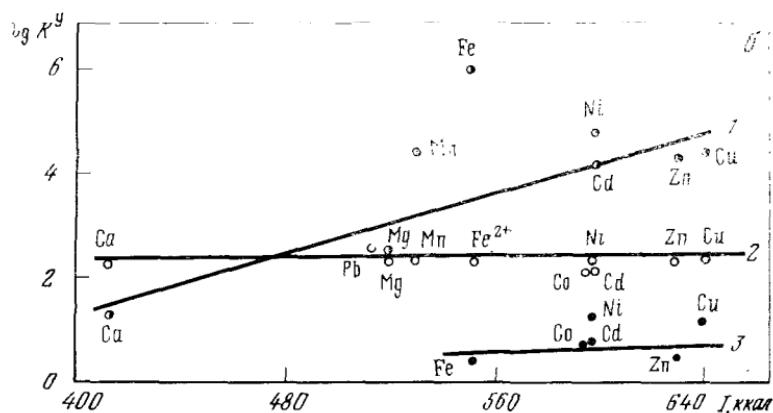
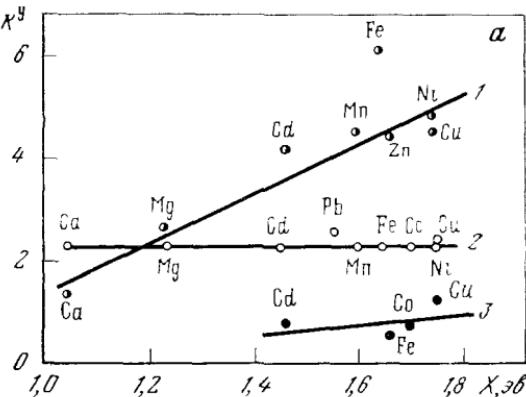
Устойчивость² комплексных миграционных форм ингредиентов в водах, а следовательно и величины их констант устойчивости определяются внутренними и внешними факторами. К внутренним факторам относятся факторы, связанные с природой центрального иона и лиганда. Влияние природы центрального иона на устойчивость комплексов в водах выражается через зависимость от радиусов ионов, ионных потенциалов³ (отношение заряда иона к радиусу), потенциалов ионизации, электроотрицательности,

² В настоящем разделе устойчивость комплексных форм рассматривается в термодинамическом аспекте.

³ Понятие предложено М. Беком (1973).

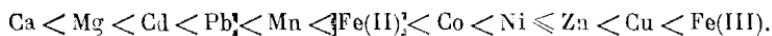
Рис. 10. Зависимость констант устойчивости комплексных миграционных форм компонентов в водах от электроотрицательности (*a*) и суммарного потенциала ионизации металла-комплексообразователя (*b*) (K^y — константа устойчивости первого порядка)

1 — гидроксокомплексы;
2 — сульфатные комплексы;
3 — комплексы с пиридином



электронной конфигурации ионов. В табл. 4 приведены значения перечисленных факторов для центральных ионов рассматриваемых миграционных форм.

Представленные на рис. 10 графики показывают существование в той или иной мере прямой связи между устойчивостью комплексов и величинами ионных потенциалов, потенциалов ионизации и электроотрицательности центральных ионов миграционных форм ингредиентов. Для них наблюдается следующий ряд изменения устойчивости комплексов в зависимости от их природы:



Что же касается роли электронной конфигурации центральных ионов, то этот сложный вопрос еще недостаточно изучен. В принципе можно сказать, что электронная конфигурация центрального иона обусловливает возможность расщепления его термов под влиянием электрического поля лигандов, что приводит к изменению общей энергии системы (Гринберг, 1971). Некоторые отклонения

Таблица 4. Радиусы, ионные потенциалы, потенциалы ионизации и электроотрицательности центральных ионов миграционных форм ингредиентов

Ион	Радиус по Гольдшмидту, Å	Ионный потенциал	Суммарный потенциал ионизации * ¹ , ккал.	Электроотрицательность **, эв
Na ⁺	0,98	2,04	118,0	1,01
Ca ²⁺	1,06	1,89	412,9	1,04
Mg ²⁺	0,78	2,56	520,8	1,23
Mn ²⁺	0,91	2,19	531,6	1,60
Cu ²⁺	0,82	2,44	643,2	1,75
Zn ²⁺	0,83	2,41	628,2	1,66
Pb ²⁺	1,32	1,51	515,6	1,55
Ni ²⁺	0,78	2,56	593,3	1,75
Cd ²⁺	1,03	1,94	594,7	1,46
Co ²⁺	0,82	2,44	579,8	1,70
Fe ²⁺	0,83	2,41	553,2	1,64
Fe ³⁺	0,83	3,61	1258,6	1,74

*¹ По К. Б. Яцмиирскому (1951).

*² Величины электроотрицательности приведены для элементов по К. Даю и Дж. Сэлбину (1971).

от приведенной последовательности определяются различиями в электронной конфигурации ионов.

Факторами влияния природы лиганда на устойчивость комплексных форм являются природа его донорного атома, размер и заряд (в случае электронейтральных лигандов — размер, дипольный момент и поляризуемость), способность к образованию циклических комплексов (хелатов).

Наиболее распространенными донорными атомами лигандов являются атомы галогенов, кислорода, азота, серы. Для рассматриваемых ингредиентов устойчивость их комплексных миграционных форм находится в прямой зависимости прежде всего от электроотрицательности (X , эв) донорного атома, что видно из следующих рядов ⁴:

Атом	O	N	S	F	Cl	Br	I
$X, \text{ эв}$	3,50	3,10	2,44	4,10	2,83	2,74	2,24

Большой устойчивостью обычно отличаются комплексы с лигандами малого размера и большого заряда.

Способность лиганда к образованию хелатов существенно увеличивает устойчивость комплексных форм. Из рассмотренной выше группы миграционных форм простейшими хелатами будут суль-

⁴ Величины электроотрицательности приведены по К. Даю и Дж. Сэлбину (1971).

фатные и карбонатные комплексы. Устойчивость хелатов линейно возрастает с увеличением числа циклов, что наблюдается в ряду полиаминов.

К внешним факторам устойчивости комплексов относятся ионная сила вод, качественный состав ионной среды, внутрипластиное давление и температура. С увеличением ионной силы вод устойчивость комплексов, как правило, уменьшается. Роль качественного состава ионной среды в основном сводится к влиянию преобладающего электролита. Однозначное определение этого влияния сейчас пока невозможно. Однако, судя по многочисленным опубликованным данным K_u , наибольшее влияние оказывают растворы солей щелочноземельных элементов.

Вопросы о роли внутрипластового давления и температуры еще только привлекают внимание ученых. Наибольшие успехи достигнуты лишь в области гидротермальных растворов (Хелгесон, 1967; Гаррелс, Крайст, 1968; Рафальский, 1973). Тем не менее полученные результаты еще недостаточны, так как относятся к небольшой группе компонентов.

Для снижения степени загрязнения аллювиальных вод решающее значение имеет температурный фактор. Интенсивность процессов распада и образования комплексов в загрязненных подземных водах существенно зависит от температуры. Как правило, разность температур сточных и фоновых подземных вод составляет 20—40° С. В связи с этим важное значение приобретает прогноз изменения качественно-количественных соотношений миграционных форм компонентов при постоянной температуре и с ее изменением. Такой прогноз является результатом исследований в следующих направлениях: 1) определение температурного интервала самопроизвольного протекания процессов комплексообразования; 2) количественная оценка тепловых эффектов реакций; 3) изменение относительной устойчивости комплексов при колебании температуры; 4) изменение устойчивости комплексов в жидкой фазе (в воде) по отношению к соответствующей твердой фазе (простой или комплексной соли, гидроокиси и т. д.).

При рассмотрении указанного круга вопросов наиболее перспективны методы термодинамики, которые позволяют сделать достаточно широкие обобщения на основе анализа энергетических изменений состояний конкретных систем, абстрагируясь при этом от их пространственно-временных характеристик (Мюнстер, 1971; Тютюнова, 1971; Хелгесон, 1967).

Малое число работ по термодинамике комплексообразования в водах, опубликованных к настоящему времени, объясняется не только новизной самой проблемы, но и рядом возникающих затруднений. Известные затруднения возникают в первую очередь при выборе стехиометрических констант и расчетах термодинамических констант устойчивости (нестойкости) комплексов, которые являются основными исходными величинами для расчета термодинамических параметров реакций. В связи с этим выбор

стехиометрических констант устойчивости проводился в соответствии с принятыми выше критериями (см. раздел 1 настоящей главы).

Термодинамические константы устойчивости комплексов для любой абсолютной температуры T рассчитывали по известному интегрированному уравнению Вант-Гоффа для $\Delta C_p^\circ = \text{const}$ и $\Delta C_p^\circ = 0$:

$$\lg K_T^\circ = \frac{-\Delta H_{298}^\circ}{2,303R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) + \frac{\Delta C_p^\circ}{R} \left[\frac{1}{2,303} \left(\frac{298}{T} - 1 \right) - \right. \\ \left. - \lg \frac{298}{T} \right] + \lg K_{298}^\circ, \quad (16)$$

где K_T° и K_{298}° — термодинамические константы устойчивости комплекса при температурах T и 298° ; R — универсальная газовая постоянная; ΔC_p° — изменение мольной теплоемкости при постоянном давлении и ΔH_{298}° — изменение энталпии при $T = 298^\circ K$.

Значение термодинамических параметров реакций — изменения свободной энергии ΔF° , энталпии ΔH° и энтропии ΔS° — были получены при решении следующих известных уравнений:

$$\Delta F^\circ = -RT \ln K_T^\circ, \quad (17)$$

$$\Delta H^\circ = RT^2 d \ln K_T^\circ / dT, \quad (18)$$

$$\Delta F^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ. \quad (19)$$

При использовании указанных выше сводок по константам устойчивости нами были рассчитаны термодинамические константы и термодинамические параметры реакций образования около 50 комплексов элементов, наиболее распространенных в природных и загрязненных подземных водах. Они образуют группы гидроксокомплексов, гидрокарбонатных, нитратных, галогенидных и сульфатных комплексов. Отдельно рассмотрены некоторые комплексы с ароматическими углеводородами. Температурный интервал $0—50^\circ C$ выбран применительно к холодным и теплым фоновым подземным водам и для условий их загрязнения стоками с $t \leqslant 50^\circ C$. Полученные результаты приведены в табл. 5—8.

Гидроксокомплексы. Рассматриваемые реакции образования гидроксокомплексов в водах в основном эндотермичны, о чем свидетельствуют величины ΔH° . Исключение составляют реакции гидролиза иона Fe^{3+} и димеризации FeOH^{2+} . Тепловые эффекты реакций колеблются в пределах $(-0,2) \div (-25,5)$ ккал и 7,3—10,3 ккал (см. табл. 5).

Критерием оценки возможности самопроизвольного протекания химических реакций в данных условиях является величина ΔF° . Для самопроизвольной реакции при отсутствии равновесия $\Delta F^\circ < 0$ (Мюнстер, 1971). С этой точки зрения в интервале тем-

Таблица 5. Термодинамические параметры ступенчатых реакций образования некоторых гидроксокомплексов в водах

Комплекс	T, °К	pK ^T	ΔF° , ккал	ΔH° , ккал	ΔS° , э. е.	ΔC_p
CaOH ⁺	323	-1,46	-2158	4 211	10,4	25
	273	-1,31	-1637			
MgOH ⁺	323	-2,59	-3828	161	12,3	2
	273	-2,57	-3240			
ZnOH ⁺	323	-5,80	-8572	25 500	105,4	0
	273	-2,64	-3298			
Zn(OH) ₄ ²⁻	323	-0,12	-177	404	1,8	0
	273	-0,07	-87			
FeOH ₂ ²⁺ (см. * ¹)	323	-1,56	-2306	-10 330	-24,8	0
	273	-2,84	-3548			
Fe ₂ (OH) ₂ ⁴⁺ (см. * ²)	323	-1,06	-1567	-7 344	-17,9	0
	273	-1,97	-2461			

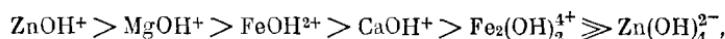
*¹ Образование комплекса в результате реакции гидролиза.

*² Образование комплекса в результате реакции димеризации $2\text{FeOH}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$.

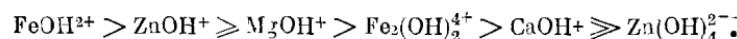
ператур 0—50° С самопроизвольно могут протекать все реакции образования комплексов, приведенных в табл. 5.

Величины изменения свободной энергии позволяют оценить относительную устойчивость комплексов в водах. Повышение устойчивости комплексов обычно сопровождается возрастанием $-\Delta F^\circ$. В соответствии с данными табл. 5 устойчивость гидроксокомплексов уменьшается в следующей последовательности:

T = 323° К:



T = 273° К:



В результате самопроизвольных реакций при низких температурах в водах будут накапливаться комплексы FeOH²⁺ и Fe₂(OH)₂⁴⁺. С повышением температуры воды обогащаются комплексами ZnOH⁺ и MgOH⁺.

Гидрокарбонатные и нитратные комплексы. Большая группа гидрокарбонатных и нитратных комплексов представлена лишь комплексами HCO_3^- , CaHCO_3^+ , MgHCO_3^+ , NaHCO_3^0 , PbNO_3^+ , CdNO_3^+ в связи с отсутствием необходимых данных для расчета K^y (см. табл. 6). Как показывают величины ΔH° , реакции образования CaHCO_3^+ и MgHCO_3^+ эндотермичны. Образование остальных комплексов сопровождается выделением тепла. Тепловые эффекты реакций изменяются в пределах (-1,8)–(+5,7) ккал.

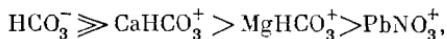
Таблица 6. Термодинамические параметры образования некоторых гидрокарбонатных и нитратных комплексов в водах

Комплекс	$T, ^\circ\text{K}$	$\text{p}K^\text{T}$	$\Delta F^\circ, \text{ кал}$	$\Delta H^\circ, \text{ кал}$	$\Delta S^\circ, \text{ э. е.}$	ΔC_p
HCO_3^-	323	-10,45	-15 000	-3 833	34,6	143
	273	-10,63	-13 273			
CaHCO_3^+	323	-1,36	-2 010	1 775	11,7	0
	273	-1,14	-1 424			
NaHCO_3^0	323	+0,27	+400	-320	-2,2	0
	273	+0,23	+287			
MgHCO_3^+	323	-1,27	-1 877	1 937	11,8	0
	273	-1,03	-1 287			
PbNO_3^+	323	-1,12	-1 655	-565	3,4	0
	273	-1,19	-1 487			
CdNO_3^+	323	+0,02	30	-5 650	-17,6	0
	273	-0,68	-850			

Полученные значения ΔF° свидетельствуют о самопроизвольном характере реакций в рассматриваемом температурном интервале, за исключением реакции образования CdNO_3 . Анализ зависимости $\Delta F = f(1/T)$ показывает, что ассоциация ионов Cd^{2+} и NO_3^- самопроизвольна при температурах ниже $48,5^\circ\text{C}$. Исключительно неустойчив в холодных и теплых водах комплекс NaHCO_3^0 .

Стабильность гидрокарбонатных и нитратных комплексов соответствует следующим рядам:

$T = 323^\circ\text{K}$:



$T = 273^\circ\text{K}$:



Таким образом, с понижением температуры вод интенсивно происходит диссоциация комплексов CaHCO_3^+ и MgHCO_3^+ , приводящая к накоплению простых ионов. Концентрация свободных ионов HCO_3^- значительно возрастает, на что еще указывает повышение устойчивости HCO_3^- при низких температурах. Одновременно с понижением температуры резко возрастает интенсивность ассоциации ионов Pb^{2+} и Cd^{2+} с NO_3^- .

Галогенидные комплексы. Реакция образования в водах галогенидных комплексов в основном протекают с поглощением тепла (см. табл. 7). Исключение составляют реакции образования CuCl^+ , CdBr^+ и CdJ^+ . Величины тепловых эффектов эндотермических

Таблица 7. Термодинамические параметры ступенчатых реакций образования галогенидных комплексов в водах

Комплекс	T, °К	pK ^r	ΔF°, кал	ΔH°, кал	ΔS°, э. е.	ΔC _p °
ZnCl ⁻	323	-1,80	-2 660	13 558	50,2	0
	273	-0,12	-150			
CuCl ⁺	323	-0,11	-163	-484	-1,0	133
	273	-0,17	-212			
PbCl ⁺	323	-1,64	-2 424	404	8,8	30
	273	-1,49	-1 861			
CdCl ⁺	323	-2,03	-3 000	484	10,8	0
	273	-1,97	-2 461			
CdCl ⁰ ₂	323	-0,73	-1 080	484	4,9	0
	273	-0,67	-837			
CrCl ²⁺	323	-0,88	-1 300	4 923	19,0	0
	273	-0,27	-340			
FeCl ²⁺	323	-1,95	-2 882	8 393	34,9	105
	273	-0,91	-1 137			
HF ⁰	323	-3,80	-5 616	3 147	27,1	0
	273	-3,41	-4 260			
MgF ⁺	323	-2,09	-3 090	4 440	23,3	0
	273	-1,55	-1 936			
ZnF ⁺	323	-1,64	-2 424	2 100	14,0	0
	273	-1,38	-1 724			
CuF ⁺	323	-1,32	-1 950	1 533	10,8	0
	273	-1,43	-1 412			
AlF ²⁺	323	-7,73	-11 425	1 210	39,1	0
	273	-7,58	-9 470			
AlF ⁺ ₂	323	-5,44	-8 040	1 937	31,0	0
	273	-5,20	-6 496			
AlF ⁰ ₃	323	-2,89	-4 270	2 176	20,0	0
	273	-2,62	-3 273			
CdJ ⁺	323	-2,62	-3872	-1372	7,7	0
	273	-2,79	-3485			
CdBr ⁺	323	-2,08	-3074	-726	11,8	0
	273	-2,17	-2711			
PbBr ⁺	323	-1,93	-2853	2825	17,5	0
	273	-1,58	-1974			
FeBr ²⁺	323	-0,95	-1400	6053	23,0	0
	273	-0,20	-250			

Таблица 8. Термодинамические параметры реакций образования некоторых сульфатных комплексов в водах

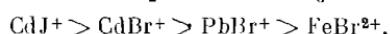
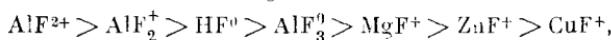
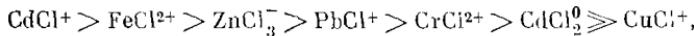
Комплекс	$T, ^\circ\text{K}$	$\text{p}K^\text{T}$	$\Delta F^\circ, \text{ ккал}$	$\Delta H^\circ, \text{ ккал}$	$\Delta S^\circ, \text{ э. е.}$	ΔC_p°
HSO_4^-	323	-2,30	-3400	5084	26,3	22
	273	-1,67	-2086			
NaSO_4^-	323	-0,78	-1153	1130	7,0	0
	273	-0,64	-800			
CaSO_4^0	323	-2,42	-3665	2100	18,4	22
	273	-2,22	-2773			
MgSO_4^0	323	-2,55	-3769	4760	26,4	37
	273	-1,96	-2449			
ZnSO_4^0	323	-2,51	-3710	3470	22,2	3,9
	273	-2,08	-2600			
CuSO_4^0	323	-2,46	-3636	1614	16,2	0
	273	-2,26	-2823			
NiSO_4^0	323	-2,51	-3740	3470	22,2	0,4
	273	-2,08	-2600			
CdSO_4^0	323	-2,58	-3815	4680	26,3	0
	273	-2,00	-2500			
CoSO_4^0	323	-2,46	-3536	1775	16,4	2
	273	-2,24	-2800			
MnSO_4^0	323	-2,44	-3606	3470	21,9	-23
	273	-2,01	-2511			
FeSO_4^+	323	-4,39	-6488	6214	39,3	0
	273	-3,62	-4522			

реакций варьируют в пределах $(-13,5) \div (-0,4)$ ккал для хлоридных, $(-4,4) \div (-1,2)$ ккал для фторидных и $(-6,0) \div (-2,8)$ ккал для бромидных комплексов. Тепловые эффекты экзотермических реакций составляют 0,5 – 1,4 ккал.

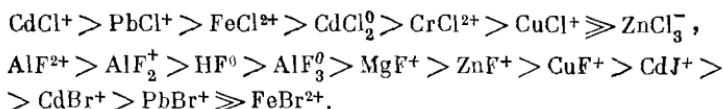
Образование рассматриваемых комплексов протекает самоизвольно на всем протяжении данного температурного интервала.

Стабильность галогенидных комплексов изменяется в довольно широких пределах. Ряды стабильности имеют следующий вид:

$$T = 323^\circ \text{K}$$



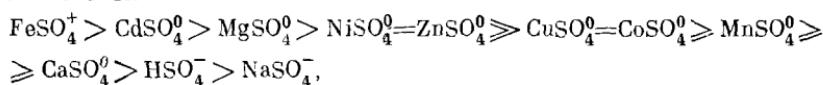
$T = 273^\circ \text{ K}$:



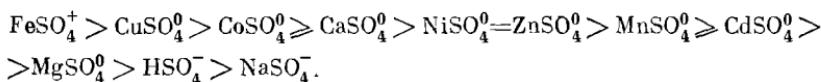
Существенные изменения в рядах стабильности наблюдаются у хлоридных комплексов. В холодных водах по сравнению с теплыми возрастает роль комплексов CdCl_2^0 , CuCl^{2+} , CrCl^{2+} . Одно из первых мест по устойчивости занимает PbCl^+ . Для фторидных, иодидных и бромидных комплексов последовательность изменения их стабильности сохраняется на протяжении всего температурного интервала.

Сульфатные комплексы. Реакции образования сульфатных комплексов в водах протекают самопроизвольно и с поглощением тепла (см. табл. 8). Термические эффекты реакции составляют $(-1,1) \div (-6,2)$ ккал. Относительная стабильность комплексов уменьшается в следующей последовательности:

$T = 323^\circ \text{ K}$:



$T = 273^\circ \text{ K}$:



В гетерогенных условиях гидрогоеохимического массопереноса имеет место как рассеяние элементов, так и их концентрирование. Концентрирование элементов происходит не только в результате их сорбции породами, т. е. существующей твердой фазой, но и путем образования новых твердых фаз при осаждении и кристаллизации. В связи с этим целесообразно оценить стабильность отдельных фаз системы порода—вода, конкретнее оценить устойчивость комплексных соединений в жидкой фазе (воде) по отношению соответствующих соединений твердой фазы. В конечном счете это означает определение степени участия комплексов в концентрации элементов.

Согласно известному в термодинамике правилу гетерогенного равновесия, для стабильной фазы гетерогенной системы $C_p > 0$ (Мюнстер, 1971). К сожалению, в настоящее время нет данных для определения температурной зависимости C_p образования комплексов в растворах. Ограничивааясь расчетами $\Delta C_p^\circ = f(1/T)$, можно проследить тенденцию изменения их устойчивости в указанном выше аспекте. Полученные величины ΔC_p° (см. табл. 5—8) показывают, что с понижением температуры резко возрастает устойчивость в водах комплексов ZnOH^+ , NiOH^+ , MgSO_4^0 , CaSO_4^0 .

Несколько в меньшей степени это характерно для CuCl^+ , CaOH^+ , MnOH^+ , NiSO_4^0 , NaHCO_3^0 , AlF_3^0 . Таким образом, с понижением температуры нарастает тенденция насыщения вод перечисленными комплексами по отношению к гидроокисям, сульфатам, гидрокарбонатам (карбонатам), фторидам. В то же время значительно уменьшается устойчивость в водах следующих комплексов: ZnF^+ , FeOH^{2+} , FeCl^{2+} , CdCl_3^- , CdSO_4^0 , MgF^+ , в меньшей степени — NaSO_4^- , CuF^+ , PbCl^+ , CdCl^+ , CdCl_2^0 , CdNO_3^+ , $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4-}$, FeBr^{2+} , CrCl^{2+} , MgOH^+ . Концентрирование элементов, мигрирующих в перечисленных комплексах, будет проходить быстрее; им свойственна тенденция образования твердых комплексных соединений. Комpleксы $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, ZnSO_4^0 , CuSO_4^0 , PbNO_3^+ , CoSO_4^0 , FeSO_4^+ , MgHCO_3^+ , CaHCO_3^+ , AlF^{2+} , AlF_2^+ занимают промежуточное положение. С повышением температуры вод возрастает роль сульфатных комплексов железа(III), кадмия, магния, никеля, цинка. В холодных водах кроме FeSO_4^+ преобладают CuSO_4^0 , CoSO_4^0 , CaSO_4^0 . Относительная стабильность NiSO_4^0 , и ZnSO_4^0 почти не меняется.

Рассматривая вопрос температурной устойчивости комплексов в водах, следует сказать несколько слов о большой группе комплексов с органическими лигандами. Отсутствие соответствующих исходных данных для расчета термодинамических параметров реакций не позволяет установить в полной мере особенности их образования. Однако на основании имеющихся, хотя и малочисленных, сведений можно утверждать, что в гидрогеохимическом массопереносе существенное значение имеют в первую очередь комплексы металлов с летучими и пелетучими фенолами, пиридином, муравьиной кислотой. Стабильность комплексов меди, кадмия, железа(III) с пирокатехином, *o*-фенолом, *n*-крезолом в 3—5 раз выше стабильности рассмотренных выше комплексов (Гороховский, Левин, 1957; Васильев, Гороховский, 1955). Это подтверждается большими величинами $-\Delta F_{298}^\circ$ их образования, которые изменяются от 11,2 до 26 ккал. Изложенное выше хорошо согласуется с результатами исследований температурной зависимости растворимости в воде различных углеводородов и с последними данными по геохимии органических веществ в подземных водах (Швец, 1971).

Устойчивость комплексных соединений элементов в водах зависит не только от химической природы ионов-комплексообразователей и лигандов, но и от пространственной геометрии комплекса. Она определяется преобладающим механизмом реакции. Приведенные в табл. 5—8 величины ΔS° в первом приближении позволяют его установить. Согласно Пози и Таубе, вытеснение лигандом одной молекулы воды сопровождается изменением энтропии, равным +13 э. е. (Сб. «Современная химия координационных соединений»). Отсюда следует, что при $\Delta S^\circ < 13$ э. е. в процессе реакции происходило образование внешнесферных комплексов. Реак-

ция образования внутрисферных комплексов характеризуются $\Delta S^\circ \geq 13$ э. е.

По данным табл. 5—8, к внешнесферным комплексам относятся NaHCO_3^0 , NaSO_4^- , $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, CuCl^- , CuF^+ , PbCl^+ , PbNO_3^+ , FeOH^{2+} , $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ (реакция димеризации иона FeOH^{2+}), CdCl^+ , CdBr^+ , CdJ^+ , CdNO_3^+ , CaOH^+ , CaHCO_3^+ , MgHCO_3^+ . Образование остальных сульфатных комплексов, а также ZnOH^+ , ZnCl_3^- , ZnF^+ , HCO_3^- , HF^0 , MgF^+ , PbBr^{2+} , FeCl^{2+} , FeBr^{2+} , CrCl^{2+} , AlF_2^- , AlF^{2+} , AlF_3^0 , происходит по схеме замещения лигандом диполя воды (см. раздел 1 настоящей главы).

При прочих равных условиях диссоциация внешнесферных комплексов будет проходить в водах быстрее. В то же время для внутрисферных комплексов характерно активное участие в ступенчатых реакциях комплексообразования. Сделанный вывод подтверждается сопоставлением соответствующих величин изменений свободной энергии реакций образования комплексов с одним и тем же ионом-комплексообразователем, но различными анионами-лигандами. Сопоставление показывает, что в теплых и холодных загрязненных водах комплексы цинка с OH^- и SO_4^{2-} более устойчивы, чем с F^- и Cl^- . В миграции свинца его комплексы с SO_4^{2-} и Br^- имеют большее значение, чем с Cl^- и NO_3^- . Для меди предпочтительна ассоциация с SO_4^{2-} по сравнению с F^- и Cl^- . Комpleксы магния с SO_4^{2-} , OH^- , F^- более стабильны, чем с HCO_3^- и т. д.

Итак, комплексообразование имеет большое значение в формировании ареалов загрязнения подземных вод. Основная роль его заключается в переводе металлоорганических форм ингредиентов в неорганические, что существенно снижает общую токсичность загрязненных вод. Дальнейшая разработка проблемы, особенно в направлении изучения комплексообразования с органическими лигандами, будет содействовать обоснованию и развитию количественной теории массопереноса в подземных водах.

Глава III

РОЛЬ АДСОРБЦИИ В ИЗМЕНЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ КОМПОНЕНТОВ, ПОСТУПАЮЩИХ В ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ

Исследования подземных вод, загрязняемых промышленными стоками, в составе которых имеются высокотоксичные ингредиенты, показали необходимость изучения закономерностей их адсорбции водонасыщенными породами. Как отмечалось в главе I, большинство токсичных ингредиентов относится к группе тяжелых металлов. В последние годы наибольшее распространение в загрязненных подземных водах получили медь, свинец, цинк. Натурные наблюдения за их распространением свидетельствуют о существенной роли адсорбции, влияющей на скорость загрязнения ими подземных вод.

Адсорбция тяжелых металлов породами изучена крайне слабо. Гидрохимия не продвинулась далее признания определенной роли сорбционных процессов в формировании состава макрокомпонентов подземных вод, особенно в зоне активного водообмена (Посохов, 1969; Валукоnis, 1964). О значимости адсорбции в формировании ареольных вод рудных месторождений свидетельствуют работы Е. А. Беляковой и др. (1962); Е. В. Рожковой, О. В. Щербак (1956); А. М. Черняева, Л. Е. Черняевой, В. Н. Бабченко (1970).

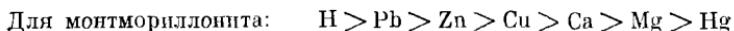
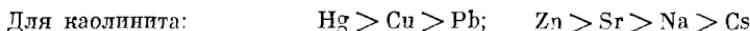
Основная часть, хотя и малочисленных, исследований адсорбции тяжелых металлов породами выполнена учеными, специализирующимися в области коллоидной и физической химии и почвоведения. Среди них необходимо отметить исследования И. Н. Антипова-Каратаева (Антипов-Каратаев, Кадер, 1947, а, б; Антипов-Каратаев и др., 1948), М. Элгебели (Elgabaly, 1950); Р. Мензела и М. Джексона (Menzel, Jackson, 1951); С. Митры и Д. Пракаша (Mitra, Prakash, 1955); Л. Де Мумбрюма и М. Джексона (De Mumbrum, Jackson, 1956); Е. Бингхэма, А. Пейджа и Дж. Симса (Bingham, Page, Sims, 1964); Б. Велза и Е. Грехема (Wells, Graham, 1965) и т. д. В большинстве работ перечисленных авторов излагаются результаты отдельных экспериментов по адсорбции ряда тяжелых металлов на основных типах минералов дисперсных пород — каолините, монтмориллоните, слюдах и гидрослюдах.

В целях изучения адсорбции меди и цинка загрязненных поверхностных вод илами донных отложений Г. А. Соломиным и Е. Е. Лобченко (Соломин, Лобченко, 1968; Лобченко, Соломин, 1968) выполнена серия экспериментальных работ. Объектами ис-

следований кроме илов были каолинит, монтмориллонит и гидрослюды.

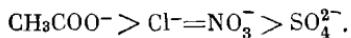
Необходимо отметить, что исследования указанных авторов проводились в статических условиях. Данные по динамике адсорбции тяжелых металлов (меди и свинца) по существу имеются лишь в одной работе И. Н. Антипова-Каратеева (Антипов-Каратеев и др., 1948).

Опубликованные материалы свидетельствуют о следующих особенностях адсорбции меди, цинка и свинца. Существуют два типа адсорбции этих компонентов на каолините, монтмориллоните, гидрослюдах, суглинках и глинах каолинито-монтмориллонитового состава — обменная адсорбция и хемосорбция. Обменная адсорбция происходит в кислых растворах ($\text{pH} < 5,6$), хемосорбция — в слабокислых, пейтральных и слабощелочных. В определенных условиях максимальное количество адсорбированных меди, цинка и свинца превышает катионообменную способность сорбентов. Для основных глинистых минералов характерны следующие адсорбционные ряды компонентов:



Адсорбция цинка и меди возрастает с увеличением pH . В интервале $\text{pH} 2,0—5,6$ адсорбция меди стабильна, при $\text{pH} > 5,6$ она резко увеличивается. Возрастание адсорбции цинка наблюдалось при $\text{pH} > 6$.

Зависимость адсорбции меди и цинка от рода аниона изучена только на H -монтмориллоните. Получен следующий ряд по степени влияния аниона:



Что же касается роли комплексообразования в адсорбции тяжелых металлов, то она изучена лишь качественно. Юринак и Торн (Jurinak, Thorne, 1955) исследовали адсорбцию ионов $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ и $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ на тяжелом суглинке. В процессе эксперимента было установлено, что анион $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ сорбируется слабо, а интенсивность адсорбции $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ и Zn^{2+} примерно одинакова. Эти авторы считают, что равная адсорбция Zn^{2+} и $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ указывает или на отсутствие селективности адсорбции, или на неустойчивость и даже полное разрушение комплекса. Рядом других авторов высказывалось мнение, что медь и цинк или адсорбируются породами в основном в виде гидроксокомплекса, или образование гидроксокомплексов происходит в результате гидратации адсорбированных ионов (Mitra, Prakash, 1955; Menzel, Jackson, 1951).

Следует особо подчеркнуть, что адсорбция тяжелых металлов наиболее распространенными породами водоносных горизонтов —

песками и супесями — до настоящего времени не изучалась. При рассмотрении вопросов развития ареалов загрязнения подземных вод ранее не придавалось особого значения адсорбционным свойствам этих пород. В то же время рассмотренные выше опубликованные материалы позволили предполагать, что пески и супеси, содержащие глинистые минералы, в определенных условиях должны быть активными сорбентами.

В целях количественной оценки адсорбции тяжелых металлов загрязненных подземных вод нами были проведены послойные определения содержания меди, цинка, свинца и марганца, адсорбированных водонасыщенными песками и супесями. Образцы пород отбирались в процессе бурения режимных скважин и анализировались по методу Пейве (см. Аринушкина, 1970). Послойный анализ пород показал достаточно интенсивную адсорбцию загрязняющих компонентов. За тридцатилетний период породы адсорбировали (в мкг/100 г) меди — до 280, цинка — до 250, свинца — 15 000, марганца — 3900. Повышенная адсорбция свинца обуславливается величиной исходной концентрации, превышающей исходные концентрации других компонентов. Адсорбция тяжелых металлов в значительной мере определяется литологией пород и изменяется в последовательности:

Супесь > песок тонкозернистый > песок мелкозернистый >
> песок крупнозернистый.

Учитывая небольшое содержание меди в загрязненных подземных водах по сравнению с цинком и марганцем, можно считать, что приведенные выше величины адсорбированных количеств компонентов указывают на селективную адсорбцию меди породами. Степень селективности адсорбции убывает в ряду:

Cu > Mn > Zn > Pb.

Результаты анализа адсорбированных форм компонентов были обработаны статистически. Корреляционный анализ, при числе вариантов, равных 70, показал, что между логарифмом процентного содержания фракции $<0,01 \text{ мкм}$ ($\ln W$) и логарифмом адсорбированных количеств компонентов (в мкг/100 г) ($\ln G$) существует частичная линейная корреляция. Коэффициент корреляции Браве r , вычисленный по формуле (Дунин-Барковский, Смирнов, 1955)

$$r = \frac{\sum p a_x a_y}{n \sigma_x \sigma_y} \quad (20)$$

имел следующие значения:

Элемент	Cu	Zn	Pb	Mn
r	0,8209	0,4429	0,4679	0,5427

В приведенной формуле a_x и a_y — отклонения вариант от средней; p — частота; n — число вариантов ряда; σ_x и σ_y — средние

квадратичные отклонения. Коэффициенты корреляции Браве подтверждают селективность адсорбции меди и марганца породами.

На основании полученных коэффициентов корреляции (общих и частных средних) и стандартных квадратичных отклонений были получены следующие уравнения регрессии, связывающие $\ln G$ с $\ln W$:

$$1,90 \ln G_{\text{Cu}} - \ln W = 5,39, \quad (21)$$

$$1,58 \ln G_{\text{Zn}} - \ln W = 5,72, \quad (22)$$

$$4,00 \ln G_{\text{Pb}} - \ln W = 26,40, \quad (23)$$

$$2,23 \ln G_{\text{Mn}} - \ln W = 10,54. \quad (24)$$

Эти уравнения позволяют определить адсорбированное количество компонента, если известно содержание фракции $<0,01 \text{ м.м.}$. Необходимо подчеркнуть, что такие уравнения регрессии справедливы для ареалов загрязнения подземных вод, характеризующихся определенным интервалом исходных концентраций тяжелых металлов и рН. Приведенные выше уравнения получены для подземных вод с концентрацией металлов $\sim 0,003 \text{ моль/л}$ и рН 6,8 — 7,5.

Принимая во внимание, что в зонах осаждения железа и марганца коагуляты их гидроокисей могут дополнительно сорбировать микрокомпоненты, нами была проанализирована корреляционная связь между логарифмами адсорбированных количеств компонентов и содержанием осажденных железа и марганца (в $\text{мкг}/100 \text{ г}$). Корреляционный анализ свидетельствует о существовании криволинейной зависимости. Коэффициент криволинейной корреляции η вычислялся по формуле (Дунин-Барковский, Смирнов, 1955)

$$\eta_{yx} = \sigma_y^0 / \sigma_y, \quad (25)$$

где σ_y^0 — стандартное квадратичное отклонение в пределах класса; σ — общее стандартное квадратичное отклонение. Коэффициент криволинейной корреляции η с поправкой Шеппарда имел следующие значения:

	Гидроокись железа	Гидроокись марганца
Cu	0,2868	0,4000
Zn	0,7357	0,4648
Pb	0,4648	0,7143
Mn	0,5066	0,8986

Приведенные значения η показывают, что для гидроокиси железа характерен следующий ряд селективности адсорбции:



При осаждении гидроокиси марганца селективность адсорбции его компонентов уменьшается в порядке:

$$\text{Mn} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cu}.$$

Отсюда следует, что избирательность адсорбции меди осажденными гидроокисями железа(III, II) и марганца меньше, чем цинка, свинца и марганца. Таким образом, в пределах ареала загрязнения зона интенсивного осаждения элементов с переменной валентностью является зоной интенсивного снижения концентрации тяжелых металлов вследствие их адсорбции.

Рассмотренные результаты послойного опробования пород на содержание адсорбированных форм тяжелых металлов позволяют выделить адсорбцию в число ведущих физико-химических процессов, приводящих к существенному уменьшению ингредиентов в загрязненных подземных водах. В связи с этим важное значение приобретает вопрос о закономерностях адсорбции тяжелых металлов песками и супесями водоносных горизонтов и коагулятами гидроокисей элементов с переменной валентностью.

Анализ приведенных выше данных показывает, что адсорбция загрязняющих компонентов обусловливается спецификой пород и осадков как сорбентов, которая является функцией минералогического состава, величины суммарной поверхности частиц, природы обменных и необменных ионов поверхности, природы сил связи ионов поверхности.

Адсорбция компонентов песками и супесями является суммарным эффектом их адсорбции на каждом типе минерала. В то же время способность компонента сорбироваться дисперсной породой зависит от природы компонента, формы его миграции, концентрации, pH вод, температуры. Таким образом, адсорбция загрязняющих компонентов, определяемая многими факторами, является весьма сложным процессом взаимодействия пород и вод. Для выявления ее особенностей необходимы детальные лабораторные эксперименты.

Такие эксперименты нами были проведены для выяснения зависимости интенсивности адсорбции цинка от перечисленных выше факторов. В качестве объектов исследований использовали образцы тонкозернистого песка и супеси. Как показали рентгеноструктурный и термический анализы, илистая фракция песков и супесей имеет гидрослюдисто-каолинито-монтмориллонитовый состав. В связи с этим часть экспериментов была проведена на каолинитовой глине (просяновском каолине) и монтмориллонитовой глине (гумбрипе). Химический состав пород представлен в табл. 9.

Образцы пород обладали сорбционной способностью, равной (в мг-экв/100 г) 1,37 для песка, 7,41 для супеси, 10,80 для каолина и 92,78 для гумбрине.

Зависимость адсорбции цинка от его концентрации изучалась в интервале концентраций, который наиболее характерен для загрязненных подземных вод (8—33 мг/л). Нижний предел кон-

Таблица 9. Химический состав пород (в % на абсолютно сухую навеску)

Порода	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	SO ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Потеря при прокаливании
Каолин	46,04	0,36	39,13	0,46	Следы	0,04	0,34	0,36	0,24	0,05	0,05	13,48
Гумбрин	68,55	3,26	14,19	0,20	»	0,04	0,82	3,21	2,62	0,42	0,42	7,49
Супесь	86,82	1,64	5,60	0,21	»	0,04	1,00	1,16	0,57	1,06	0,35	1,74
Песок	95,88	0,34	1,96	0,18	»	0,05	0,30	0,29	0,12	0,36	0,16	0,39

Таблица 10. Адсорбция цинка на супеси и песке (в мкг на 1 г сорбента)

Адсорбат	Адсорбция цинка при отношении [Ca]/[Zn] в растворах								
	90/10	75/25	50/50	25/75	10/90	25/75	50/50	75/25	10/90
С у п е с ь									
Zn ²⁺	185,9	344,5	656,2	1018,8	1327,9	1503,6	1401,9	1375,5	1319,8
ZnCl ⁺	12,4	23,5	44,8	70,5	91,7	80,5	80,5	80,5	80,5
Цинк хемосорбированный	169,9	301,3	457,8	630,4	632,7	841,5	841,5	841,5	841,5
Общее содержание цинка	198,4	368,0	701,0	1099,3	1419,6	1584,1	1483,4	1466,0	1400,3
П е с о к									
Zn ²⁺	35,7	48,7	55,9	99,8	116,9	105,5	107,1	79,2	76,3
ZnCl ⁺	2,5	5,2	6,2	8,0	14,8	21,6	19,0	17,5	16,6
Цинк хемосорбированный	38,2	38,2	38,2	45,8	61,1	87,9	87,9	87,9	87,9
Общее содержание цинка	38,2	53,9	62,1	107,8	131,7	127,1	126,1	96,7	92,9

Рис. 11. Зависимость адсорбции цинка на гумбрине (1), каолине (2), супеси (3) и песке (4) от его концентрации

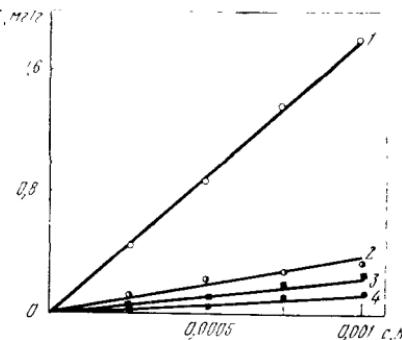
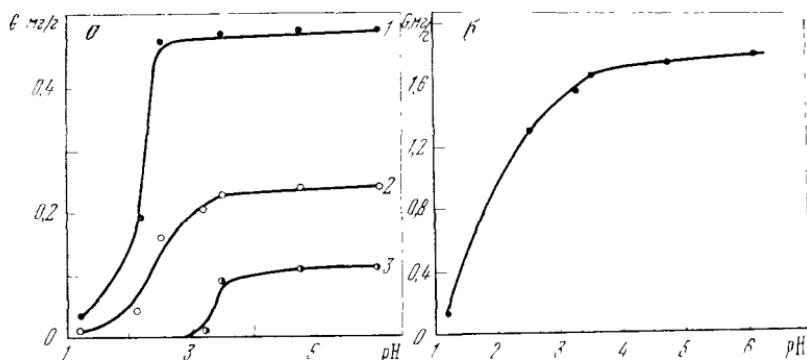


Рис. 12. Зависимость адсорбции цинка от pH

а: 1 — каолин; 2 — супесь; 3 — песок; 4 — гумбрин



центраций был взят как среднее между предельно возможной и предельно допустимой концентрациями цинка по международным нормам.

Полученные результаты представлены в виде изотерм адсорбции на рис. 11. Изотермы показывают, что адсорбция цинка возрастает с увеличением его концентрации. Общее количество адсорбированного цинка при прочих равных условиях определяется сорбционной способностью породы. При исходной концентрации 8,17 мг/л породы адсорбировали следующее количество цинка (в мг/г): песок 0,05, супесь 0,09, каолин 0,13, гумбрин 0,44.

Необходимость изучения зависимости адсорбции компонента от pH обусловливается довольно широким диапазоном pH сточных и загрязненных подземных вод. Исследования зависимости адсорбции цинка от pH проводились на 0,001N растворах ZnCl₂. Исходные растворы имели следующие значения pH: 1,18, 2,14, 2,51, 3,14, 3,52, 4,74 и 6,04. Необходимая величина pH достигалась добавлением 0,1N раствора HCl.

Полученные данные изображены в виде кривых на рис. 12, которые показывают три стадии изменения интенсивности адсорбции цинка с изменением pH. Первая стадия характеризуется медленным возрастанием адсорбции цинка с увеличением pH: для песка при pH < 3,14, для супеси < 1,80, для каолина

$< 1,14$ и для гумбрината $< 2,51$. На второй стадии происходит резкий скачок интенсивности адсорбции цинка: для песка при $\text{pH } 3,14\text{--}3,60$; для супеси $1,8\text{--}3,50$; каолина $1,14\text{--}2,50$ и гумбрината $2,50\text{--}4,74$. На третьей стадии интенсивность адсорбции почти не меняется. Эта стадия наблюдается в интервале $\text{pH } 3,50\text{--}6,04$ для песка и супеси, $2,50\text{--}6,04$ — для каолина и $4,74\text{--}6,04$ для гумбрината. При $\text{pH} \geq 6$ протекает сопряженный процесс осаждения гидроокисей тяжелых металлов.

Необходимо отметить, что при одной и той же величине pH интенсивность адсорбции определяется сорбционной способностью породы. Например, при $\text{pH } 6,04$ 1г песка сорбировало $0,114 \text{ мг}$ цинка, супесь — $0,238 \text{ мг}$, каолин — $0,494 \text{ мг}$ и гумбринат — 1680 мг . Особенности адсорбции цинка на песке и супеси при варьировании pH обусловливаются их гидрослюдисто-каолинито-монтмориллитовым составом илистой фракции. По этой причине величина pH , с которой начинается третья стадия адсорбции на песке и супеси, находится в интервале, характерном для каолина и гумбрината.

Адсорбция тяжелых металлов загрязненных подземных вод протекает одновременно с адсорбцией макрокомпонентов. При прочих равных условиях основную конкуренцию тяжелым металлам будет создавать ведущий макрокомпонент. Как отмечалось ранее, в большинстве загрязненных подземных вод кальций является ведущим макрокомпонентом. В связи с этим следует ожидать, что адсорбция цинка и других тяжелых металлов будет зависеть от варьирования концентрации кальция. Таким образом, для прогноза снижения концентрации тяжелых металлов в загрязненных водах необходимы исследования зависимости адсорбции от отношения концентраций $[\text{Ca}]/[\text{Me}]$.

Исследования проводились по методике И. Н. Антилова-Каратаева (Антипов-Каратаев, Кадер, 1947, а, б) с Са-супесью и естественным песком. Обменный комплекс песка содержал ($\text{мг-экв}/100 \text{ г}$) $\text{Ca}^{2+} 0,40$, $\text{Mg}^{2+} 0,80$ и $\text{H}^+ 0,17$. Исходные концентрации цинка менялись в процессе эксперимента в пределах $21,58\text{--}194,18 \text{ мг/л}$, $\text{Ca}^{2+} 13,2\text{--}118,8 \text{ мг/л}$. Ионная сила растворов была постоянна и равна 0,01. Отношения $[\text{Ca}]/[\text{Zn}]$ в растворах соответствовали 9, 3, 1, 0,33 и 0,11.

Результаты экспериментов представлены на рис. 13 и в табл. 10. Изотермы адсорбции цинка показывают, что правило эквивалентности не соблюдается. Константа равновесия, вычисленная по известному уравнению Никольского

$$K_p = \frac{G_{\text{Zn}} [\text{Ca}]}{G_{\text{Ca}} [\text{Zn}]} \frac{f_{\text{Ca}}}{f_{\text{Zn}}},$$

колеблется в пределах $5,43\text{--}0,96$ для супеси и $0,92\text{--}0,14$ для песка. В приведенном уравнении G_{Zn} и G_{Ca} — равновесные адсорбированные количества цинка и кальция; $[\text{Zn}]$ и $[\text{Ca}]$ — равно-

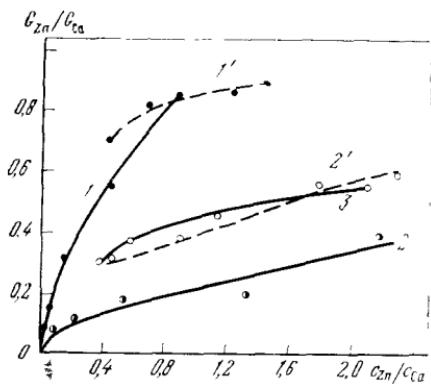


Рис. 13. Изотермы адсорбции (1—3) и десорбции (1', 2') цинка на супеси (1, 1') и песке (2, 2', 3')

весные суммарные концентрации цинка и кальция; f_{Zn} и f_{Ca} — их коэффициенты активности.

При первоначальном отношении $[\text{Ca}]/[\text{Zn}]$ в растворе, равном 9, супесь адсорбирует 581 мкг/100 г цинка. С увеличением концентрации цинка в 9 раз, адсорбция его возрастает в 7 раз. В процессе адсорбции цинка в раствор вытесняется кальция, как правило, меньше, чем адсорбировано цинка. Изотерма адсорбции (см. рис. 13, 1) свидетельствует о необратимости процесса. Адсорбированный цинк не вытесняется полностью кальцием.

Изотерма адсорбции цинка песком (см. рис. 13, 2) показывает, что при соотношении $[\text{Ca}]/[\text{Zn}]$ в растворе, равном 9, песок адсорбирует 0,117 мг-экв/100 г цинка. С увеличением концентрации цинка в растворе в 9 раз адсорбция его песком возрастает в 5,8 раза. Изотерма десорбции, как и в случае супеси, свидетельствует о необратимости адсорбции цинка.

Во втором цикле адсорбции (см. рис. 13, 3) максимальное количество адсорбированного цинка соответствует 1,09 мг-экв/100 г при соотношении $[\text{Ca}]/[\text{Zn}] = 0,11$. Интервал варьирования K_p несколько суживается до 0,78—0,27. Однако по форме изотерма адсорбции повторяет первичную изотерму. Таким образом, при колебании отношений концентраций Са и Zn от 9 до 0,11 песок способен адсорбировать (на 100 г песка) от 3,86 до 35,97 мг цинка.

По данным табл. 10 из растворов хлоридов при $\text{pH} < 6$ супеси и пески адсорбируют цинк в основном в форме Zn^{2+} и ZnCl^+ . Количество адсорбированных ионов ZnCl^+ обусловливается их содержанием в исходных растворах. В процессе эксперимента супесь адсорбировала от 12,4 до 80,5 мкг/г ZnCl^+ , а песок — от 2,5 до 21,6 мкг/г. Однако значительная часть цинка адсорбируется в виде свободного иона Zn^{2+} . Содержание адсорбированного Zn^{2+} составило 185,9—1503,6 мкг/г для супеси и 35,7—116,9 мкг/г для песка. Как отмечалось ранее, адсорбированные ионы Zn^{2+} подвергаются гидролизу с образованием гидроксокомплексов ZnOH^+ . Таким образом, адсорбированный цинк находится в форме Zn^{2+} , ZnCl^+ и ZnOH^+ .

Сопоставление содержаний цинка и кальция, адсорбированных породами, позволяет определить долю цинка, адсорбированного по типу хемосорбции. Количество хемосорбированного цинка равно разности между суммарным содержанием сорбированного цинка и количеством его, адсорбированным эквивалентно вытесненному в раствор Ca^{2+} . Расчеты показали, что по типу хемосорбции супесь адсорбировала 169,9—841,5 $\mu\text{g}/\text{г}$ цинка, что составляет 85,6—53,1% от суммарной концентрации адсорбированного цинка. В процессе адсорбции на песке содержание хемосорбированного цинка изменялось от 38,2 до 87,9 $\mu\text{g}/\text{г}$, или в процентном выражении 100—69,1%.

Исключительно важное значение для проблемы снижения загрязнения подземных вод имеет тот факт, что интенсивность хемосорбции цинка супесью и песком максимальна при низких содержаниях его в растворах. В соответствии с полученными результатами при $c \leq 20 \text{ mg/l}$ цинк сорбируется породами исключительно по типу хемосорбции. В процессе хемосорбции ионы цинка, как и ионы меди, образуют прочную связь с кислородом гидроксильных групп глинистых минералов (De Mumbrum, Jackson, 1956).

С увеличением концентрации цинка в загрязненных водах $> 20 \text{ mg/l}$ усиливается его обменная адсорбция. В процессе же адсорбции кальций главным образом вытесняет из пород ионы Zn^{2+} и ZnOH^+ . Катионы ZnCl^+ болееочно удерживаются породами, на что указывает незначительное уменьшение содержания адсорбированных ZnCl^+ с ростом концентраций кальция в водах.

Хемосорбция цинка супесями и песками подчиняется известному уравнению Генри:

$$G = Kc, \quad (26)$$

где K — коэффициент адсорбции (коэффициент Генри).

В интервале концентраций цинка в водах 10—20 $\mu\text{g}/\text{г}$ K для песков составляет 6,0, для супеси — 8,2. Эти величины соответствуют изотерме адсорбции цинка в указанном диапазоне концентраций (см. рис. 13).

Как отмечалось ранее, для многих загрязненных подземных вод характерно осаждение гидроокиси железа, которая является активным сорбентом тяжелых металлов. Сорбционные свойства гидроокиси железа в основном определяются величиной ее суммарной поверхности. Суммарная поверхность осадка значительно меняется в процессе его кристаллизации. Следовательно, на разных стадиях кристаллизации осадок гидроокиси будет характеризоваться различной селективной адсорбцией компонентов загрязненных вод. В связи с этим в качестве объектов экспериментальных исследований были выбраны свежеосажденная¹ гидроокись

¹ Свежеосажденная гидроокись железа была получена осаждением аммиаком из 10%-ного раствора FeCl_3 .

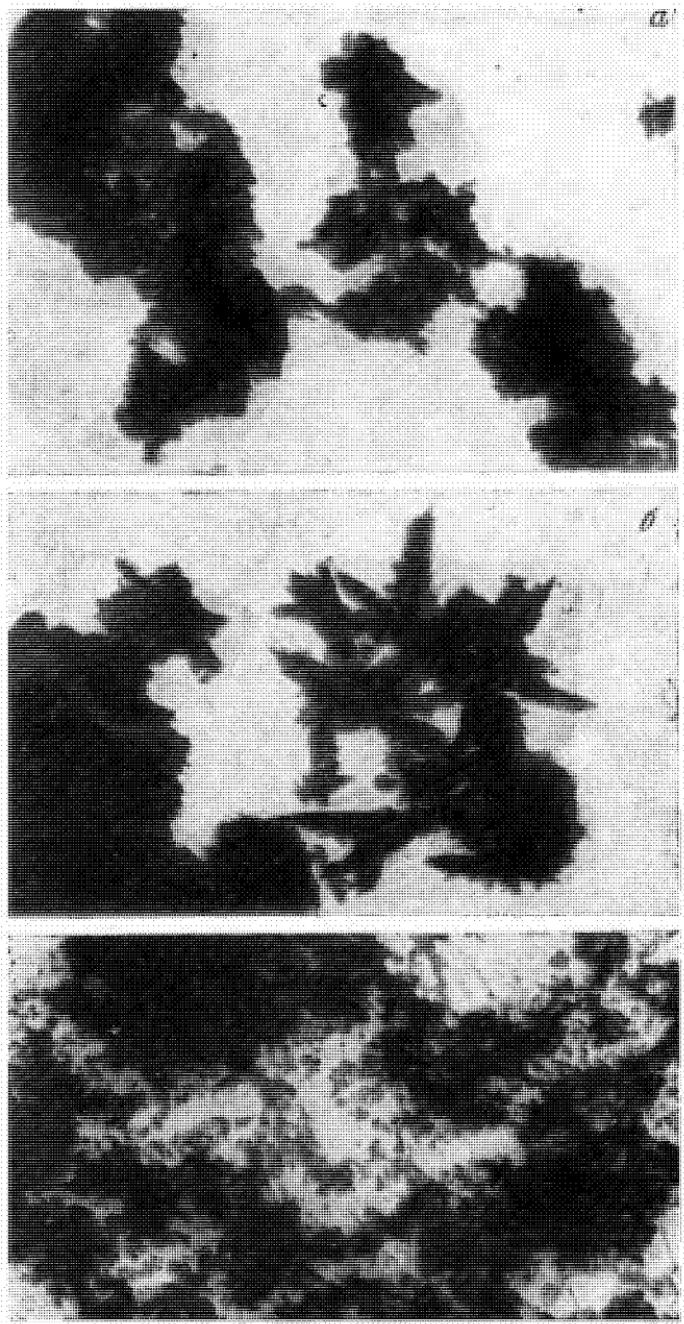


Рис. 14. Структуры свежеосажденной гидроокиси железа (а), гидроокиси железа, окристаллизованной по типу гидрогематита (б), и окиси железа ($\times 40\ 000$)

железа, гидроокись, частично окристаллизованная по типу гидрогематита, и хорошо окристаллизованная окись железа. Степень окристаллизованности гидроокисей и окиси железа исследовалась методом электронной микроскопии. На рис. 14 представлены электронномикроскопические снимки указанных объектов².

Исследования проводились с растворами $ZnCl_2$ и $CaCl_2$. Начальная концентрация цинка и кальция менялась в том же интервале, что и в экспериментах с породами.

Адсорбция на свежеосажденной гидроокиси железа. Свежеосажденная гидроокись железа представляет собой коагулят с большим содержанием воды, 100 г его содержит 8,6 г Fe^{3+} . Сорбционная способность коагулята составляла 146,96 мг-экв/100 г Fe_2O_3 , что в 80—100 раз превышает сорбционную способность песков и супесей и в 2—30 раз — суглинков и глини.

Полученные изотермы адсорбции и десорбции цинка и кальция на свежеосажденной гидроокиси изображены на рис. 15. Приведенные изотермы показывают, что адсорбция и десорбция цинка и кальция подчиняются известному уравнению Фрейндлиха:

$$\frac{G_{Zn}}{G_{Ca}} = K_f \left(\frac{[Zn]}{[Ca]} \right)^{1/n}, \quad (27)$$

где K_f и n — постоянные для данного сорбента, адсорбата и температуры. Для адсорбции $K_f = 0,325$ и $n = 0,149$, для десорбции — $K_f = 0,066$ и $n = 3,445$.

Максимальное количество цинка, адсорбированное свежеосажденной гидроокисью, составило 12,27 мг/г, минимальное — 4,13 мг/г. Адсорбция кальция изменялась от 3,39 до 2,60 мг/г. Таким образом, для свежеосажденной гидроокиси железа характерна избирательная адсорбция цинка. Такая четко выраженная избирательность адсорбции цинка наиболее резко проявляется на стадии так называемой первичной адсорбции, соответствующей

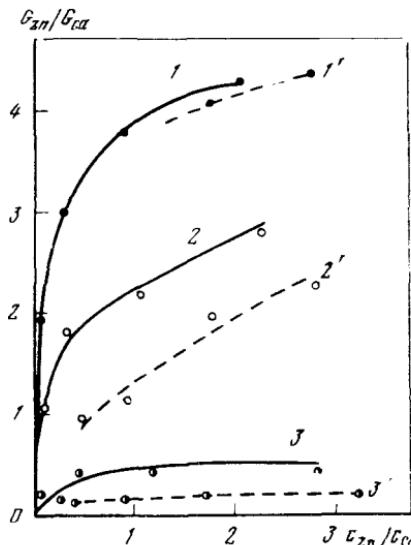


Рис. 15. Изотермы адсорбции (1—3) и десорбции (1'—3') цинка и кальция на свежеосажденной гидроокиси железа (1, 1'), гидроокиси, окристаллизованной по типу гидрогематита (2, 2') и окиси железа (3, 3')

* Снимки сделаны в лаборатории электронной микроскопии ПНИИС Г. Г. Зубкович.

периоду образования осадка гидроокиси. В этот период, даже когда концентрация Ca^{2+} в 9 раз превышает концентрацию цинка, осаждающаяся гидроокись адсорбирует примерно одинаковые количества этих компонентов. В наших экспериментах было адсорбировано 4,13 мг/г (0,126 мг-экв/г) цинка и 2,63 мг/г (0,131 мг-экв/г) кальция. Для снижения концентрации компонентов большое значение имеет то обстоятельство, что при последующем увеличении содержания цинка в водах адсорбция его гидроокисью быстро возрастает до 12,36 мг/г, а содержание адсорбированного кальция почти не меняется.

Как и в случае рассмотренных выше пород, гидроокись сорбирована из растворов хлоридов ионы Zn^{2+} и ZnCl^+ . Концентрация комплексного катиона ZnCl^+ в исходных растворах составляла $\sim 2\%$ от суммарного содержания цинка.

В процессе вытеснения цинка кальцием (рис. 15, кривая 1') в раствор переходит лишь 4,42 мг/г цинка, что составляет $\sim 35\%$ адсорбированного количества. Таким образом, для свежеосажденной гидроокиси характерна частичная необратимость адсорбции цинка. Суммарное содержание всех адсорбированных компонентов составляет лишь $\frac{1}{3}$ общей сорбционной способности коагулата.

Адсорбция цинка на свежеосажденной гидроокиси железа сопровождается подкислением растворов в результате гидролиза адсорбированного цинка и выделения ионов водорода. Уменьшение рН (на 0,72) раствора соответствует гидролизу $\sim 51\%$ адсорбированных ионов цинка. В процессе десорбции происходит подщелачивание вод вследствие освобождения ранее связанных гидроксильных ионов.

Адсорбция на гидроокиси, окристаллизованной по типу гидрогипсита. Кристаллизация коагулата гидроокиси железа приводит к резкому уменьшению сорбционной способности до 0,120 мг-экв/г. Экспериментальные исследования адсорбции и десорбции цинка и кальция показали, что они подчиняются указанному выше уравнению Фрейндлиха (см. рис. 15, кривые 2, 2'). Параметры изотермы адсорбции имеют значения $K_r = 0,575$ и $n = 2,856$.

При первичном контакте окристаллизованной гидроокиси железа с раствором происходит примерно одинаковая адсорбция цинка и кальция, даже если исходная концентрация цинка в растворе в 9 раз меньше исходной концентрации кальция. В этот период адсорбируется 0,53 мг/г (0,016 мг-экв/г) цинка и 0,33 мг/г (0,016 мг-экв/г) кальция. Последующее увеличение концентрации цинка в растворе в 9 раз не приводит к существенной десорбции кальция. В то же время адсорбция цинка возрастает в 4,5 раза. Таким образом, для окристаллизованной гидроокиси характерна селективность адсорбции цинка. Максимальная суммарная адсорбция цинка и кальция гидроокисью железа на стадии кристаллизации составляет $\frac{3}{4}$ от ее сорбционной способности. По мере возрастания содержания цинка в растворе суммарная концентра-

ция адсорбированных компонентов увеличивается за счет селективности адсорбции цинка с 0,03 до 0,09 мг-экв/г.

В процессе десорбции в раствор переходит только 8,5% адсорбированного цинка, что указывает на необратимость его адсорбции.

Адсорбция цинка окристаллизованной гидроокисью также сопровождается уменьшением рН вод. Количество перешедших в раствор ионов водорода соответствует гидролизу 35% адсорбированных ионов цинка. При десорбции цинка происходит переход в раствор некоторой части гидроксильных ионов.

Адсорбция на окиси железа. Дальнейшая кристаллизация гидроокиси железа, сопровождающаяся потерей связанной воды, приводит к уменьшению суммарной поверхности осадка, а следовательно, и к снижению его сорбционной способности до 0,057 мг-экв/г Fe_2O_3 . Сорбционные свойства сорбента меняются. Проведенные эксперименты по адсорбции и десорбции цинка и кальция на гидроокиси железа, окристаллизованной по типу его окиси, показывают, что изотермы описываются уравнением Фрейндлиха. Для адсорбции параметры уравнения $K_r = -0,335$ и $n = 1,662$, для десорбции $K_r = -0,878$ и $n = 0,614$ (см. рис. 15, кривые 3, 3'). Окись железа характеризуется избирательностью адсорбции кальция, а не цинка. При первичном контакте окиси железа с раствором, в котором $[\text{Ca}]/[\text{Zn}] = 9 : 1$, кальция сорбировалось в 4,5 раза больше, чем цинка. Максимальное количество адсорбированного цинка составило 0,392 мг/г (0,012 мг-экв/г), адсорбированного кальция — 1,04 мг/г (0,052 мг-экв/г).

Полученные изотермы (см. рис. 15) свидетельствуют о необратимости адсорбции цинка и кальция. Цинк вытесняет кальций в раствор в незначительном количестве, что указывает на существование специфических адсорбционных позиций для кальция на поверхности сорбента. В то же время кальций в несколько большей степени вытесняет цинк, по сравнению с гидроокисью железа, окристаллизованной по типу гидрогематита. В десорбционном цикле в жидкую фазу вытесняется 0,19 мг/г (0,06 мг-экв/г) цинка, что составляет 51,7% от максимального адсорбированного количества. Необходимо отметить, что суммарное количество адсорбированных компонентов осадком увеличивается за счет селективности адсорбции кальция с 0,027 до 0,058 мг-экв-г. Таким образом, сорбционная способность осадка исчерпывается полностью. Кроме того, наблюдается адсорбция кальция сверх сорбционной способности окиси железа (на 0,001 мг-экв/г).

При адсорбции цинка происходит снижение рН вод в результате гидролиза адсорбированных ионов Zn^{2+} . Концентрация образовавших ионов H^+ свидетельствует о том, что гидролизу подвергается только 33% адсорбированных ионов Zn^{2+} .

Рассмотренные материалы экспериментальных исследований на коагулятах гидроокиси железа позволяют сделать некоторые обобщения. В зонах осаждения элементов с переменной валентностью адсорбция тяжелых металлов загрязненных подземных

вод со временем будет существенно меняться по мере кристаллизации осадков. Селективность и в значительной мере необратимость адсорбции тяжелых металлов гидроокисями элементов с переменной валентностью способствуют максимально возможному снижению их концентрации в загрязненных подземных водах. Необходимо обратить особое внимание на то, что коагуляты гидроокисей способны сорбировать микрокомпоненты не только в форме простых и комплексных катионов, но и в виде анионов при изменении знака заряда их поверхности (Плотников, 1965). Таким образом, с полным основанием можно считать, что зоны осаждения элементов с переменной валентностью являются зонами наиболее активной адсорбции тяжелых металлов загрязненных подземных вод.

Осаждение золей на поверхности зерен пород водоносных горизонтов в той или иной мере может изменить их сорбционные свойства. Степень такого изменения будет определяться прежде всего их минералогическим составом. Как показывают данные опыта, осаждение гидроокиси железа на поверхности зерен каолинита и гидрослюд повышает их сорбционную способность. В то же время осаждение ее на монтмориллоните приводит к резкому уменьшению его сорбционной способности. Последнее связано с тем, что осадок блокирует обменные катионы, находящиеся в межпакетном пространстве кристаллической решетки. Обменные катионы межпакетного пространства монтмориллонитов составляют около 80—90% от суммы всех обменных катионов. Таким образом, осаждение золя в песках и супесях преимущественно гидрослюдисто-каолинитового состава приведет к увеличению их сорбционной способности в 3—10 раз. В случаях преобладания в илистой фракции пород монтмориллонита сорбционная способность их может уменьшиться.

В целом же особенности адсорбции тяжелых металлов загрязненных подземных вод проявляются в величинах коэффициентов адсорбции K , которыми в данных условиях характеризуются водонасыщенные породы и осадки. Как известно, динамическая сорбционная способность пород (осадков) меньше статической. По этой причине коэффициенты адсорбции, определенные в динамических условиях, отличаются от таковых в статических экспериментах. Проведенные нами динамические эксперименты по методике, которая излагается в главе V, дали следующие величины K для тонкозернистого песка: $Zn^{2+} + ZnCl^+ 6,96 - 7,3$; $Cu^{2+} + CaCl^+ 12,9 - 12,3$; $Mn^{2+} 3,7 - 3,9$. Эксперименты проводились с растворами хлоридов и сульфатов при исходной концентрации указанных компонентов 32 мг/л при скорости фильтрации 13,1 см/час.

Полученные значения коэффициента адсорбции подтверждают ряд селективности адсорбции тяжелых металлов песками, установленный по данным послойного определения содержания их адсорбированных форм в пределах ареала загрязнения. Медь

адсорбируется песками в большей степени, чем цинк и марганец.

Исследования А. А. Озоля (1962) методом электронного парамагнитного резонанса показали, что ионы Cu^{2+} адсорбируются бентонитом в виде аквакомплекса $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. В связи с этим автор делает вполне обоснованный вывод, что адсорбция тяжелых металлов будет обусловливаться при прочих равных условиях энергией гидратации их ионов (w). Это позволяет применять методы М. Х. Карапетьянца (1965) для нахождения коэффициента адсорбции изохорных ионов тяжелых металлов. По приведенным выше величинам K для цинка, меди и марганца был построен график зависимости $\lg K = f(w)$, по которому интерполяцией (и экстраполяцией) были найдены следующие величины K для никеля и и кадмия: $K_{\text{Ni}} = 12,0$; $K_{\text{Co}} = 10,0$; $K_{\text{Fe}^{2+}} = 5,50$; $K_{\text{Cd}} = 3,0$ (рис. 16).

Адсорбция загрязняющих компонентов породами водоносных горизонтов и коагулятами гидроокисей элементов с переменной валентностью проходит в три стадии. Вначале компонент диффундирует в пленку, окружающую частицу породы или осадка. Затем происходит его сорбция на поверхности частицы. При наличии микро- и ультрамикропор компонент диффундирует в них и сорбция охватывает всю частицу. Скорость адсорбции в целом будет лимитироваться скоростью самой медленной стадии. В зависимости от природы сорбента, природы загрязняющего компонента, его начальной концентрации и скорости фильтрации вод скорость адсорбции будет лимитироваться скоростью диффузии в пленку (внешнедиффузационная кинетика), скоростью химической реакции (химическая кинетика) или скоростью диффузии компонента внутри частицы (внутридиффузационная кинетика). В определенных условиях наблюдается существование области совместного влияния внешне- и внутридиффузационной кинетики.

В зависимости от структуры кристаллической решетки зерен минералов в породах и свойств неокристаллизованных осадков сорбция может протекать преимущественно или на поверхности, или внутри частицы (мицеллы) при прочих равных условиях. В связи с этим выделяются два типа сорбции — экстракристаллическая и интракристаллическая. В глинистых минералах, у которых сорбция (ионный обмен) обусловлена некомпенсированностью зарядов в местах дефектов кристаллической решетки, сорбция (ионный обмен) происходит главным образом на поверхности час-

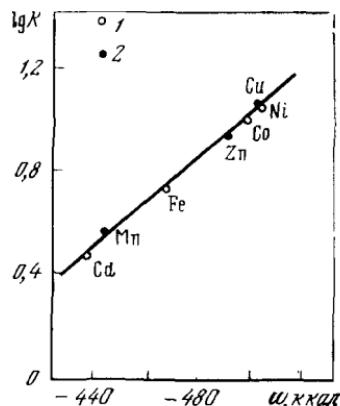


Рис. 16. Зависимость логарифма коэффициента адсорбции K некоторых тяжелых металлов от энергии гидратации их свободных ионов w
1 — расчетные данные; 2 — эксперимент

тицы (каолинит, гидрослюды). В минералах, у которых сорбция (ионный обмен) обусловлена в основном степенью изоморфного замещения в тетраэдрических и октаэдрических позициях, преобладает интракристаллический тип сорбции (ионного обмена).

Как установлено Г. Бойдом, А. Адамсоном и Г. Майерсом (Boyd, Adamson, Myers, 1947), скорость сорбции ограничивается скоростью диффузии компонента в пленку при его исходной концентрации в растворе $< 0.003 M$. При концентрации $> 0.1 M$ скорость сорбции ограничивается скоростью диффузии в частицу. Очевидно, что интервал концентрации 0,003—0,01 M будет областью смешанной кинетики (внешне- и внутридиффузионной) и, возможно, химической кинетики.

Содержание положительно заряженных миграционных форм тяжелых металлов (I группа) в загрязненных подземных водах даже вблизи источников загрязнения обычно не превышает 0,003 M . Следовательно, можно полагать, что скорость адсорбции тяжелых металлов в загрязненных водах будет зависеть от скорости диффузии катионов в пленку порового раствора.

Допустим, что дисперсная, водонасыщенная порода состоит из частиц шарообразной формы радиуса r_0 . Каждая частица окружена пленкой поровой воды радиуса r'_0 . Толщина пленки равна $\Delta r_0 = r'_0 - r_0$. В пределах пленки существует перепад концентраций катиона от $c^f = c^l$ до $c_{r=r_0}^f = c_p^l$, где c^f — концентрация катиона в пленке; c^l и c_p^l — соответственно концентрация его в объемной фазе и в слое, находящемся в равновесии с частицей. Концентрация в частице c^s предполагается постоянной. Коэффициент распределения³ κ катиона между частицей и объемной фазой берется независимым от концентрации. В условиях равновесия коэффициенты распределения катиона между частицей и пленкой и пленкой и объемной фазой равны коэффициенту распределения между частицей и объемной фазой. За период времени t частица с экстракристаллическим типом сорбции (ионного обмена) адсорбировала Q мг-экв катиона:

$$Q = 4\pi r_0^2 c^s. \quad (28)$$

Если у поверхности частицы равновесие сохраняется в течение всего периода, то

$$c_{r=r_0}^f = \frac{c^s}{\kappa}; \quad c^s = \frac{Q}{4\pi r_0^2} \quad \text{и} \quad c^f = \frac{Q}{4\pi r_0^2 \kappa}. \quad (29)$$

Скорость диффузии U катиона в пленку будет равна:

$$U = -D^l \left(\frac{\partial c^f}{\partial r} \right)_{r=r_0}, \quad (30)$$

где D^l — константа диффузии катиона в объемной фазе.

³ κ равен отношению равновесных концентраций компонента в породе (адсорбированное равновесное количество) и в растворе.

Скорость диффузии катиона в пленку с величиной поверхности $4\pi r_0^2$ выражается следующим уравнением:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = 4\pi r_0^2 D^l \left(\frac{\partial c^l}{\partial r} \right)_{r=r_0}, \quad (31)$$

где $(\partial c^l / \partial r)_{r=r_0}$ — перепад концентраций катиона в пленке. При

$$\left(\frac{\partial c^l}{\partial r} \right)_{r=r_0} = \frac{c^l - c^f}{\Delta r_0} \quad (32)$$

уравнение (32) принимает следующий вид:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{4\pi r_0^2 D^l}{\Delta r_0} (c^l - c^f_{r=r_0}). \quad (33)$$

Введем значение $c^f_{r=r_0} = Q / 4\pi r_0^2 \kappa$, тогда

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{D^l}{\Delta r_0 \kappa} (4\pi r_0^2 \kappa c^l - Q). \quad (34)$$

Уравнение (34) значительно упрощается при $v_0 = D^l / \Delta r_0 \kappa$ и $Q_\infty = 4\pi r_0^2 \kappa c^l$:

$$\partial Q / \partial t = v_0 (Q_\infty - Q), \quad (35)$$

где Q_∞ — равновесное адсорбированное количество катиона ($t = \infty$). Если скорость достижения частичного равновесия обозначить через $F = Q/Q_\infty$, то в результате интегрирования уравнения (35) для $Q = 0$ при $t = 0$ получается уравнение следующего вида:

$$\ln(1 - F) = -v_0 t. \quad (36)$$

Таким образом, скорость адсорбции тяжелых металлов в загрязненных подземных водах породами и осадками с экстракристаллическим типом сорбции определяется толщиной пленки порового раствора на поверхности частиц.

Уравнение скорости адсорбции, обусловленной скоростью диффузии катиона в пленку, для случая, когда сорбция охватывает всю частицу, впервые было дано Г. Бойдом, А. Адамсоном и Г. Майерсом (1947). По существу оно описывает сорбцию на породах (минералах) и осадках с интракристаллическим типом сорбции:

$$\ln(1 - F) = -v'_0 t, \quad (37)$$

где $v'_0 = 3D^l / \Delta r_0 r_0 \kappa$. В этом случае скорость сорбции катионов тяжелых металлов зависит не только от толщины пленки порового раствора, но и от размера частиц породы (осадка).

Коэффициенты v_0 и v'_0 в уравнениях (36) и (37) целесообразно выразить через кинетические коэффициенты адсорбции β_0 и β'_0 соответственно:

$$v_0 = \beta_0 \kappa \quad \text{и} \quad v'_0 = \beta'_0 \kappa, \quad (38)$$

где $\beta_0 = D^l / \Delta r_0$ и $\beta'_0 = 3D^l / \Delta r_0 r_0$.

Одним из основных параметров, определяющих величину кинетического коэффициента, является толщина пленки Δr_0 . Она определяется природой ионов поверхности частицы и скоростью фильтрации потока v (Кокотов, Пасечник, 1970). По данным экспериментальных исследований толщина пленки колеблется в пределах 10^{-2} — 10^{-5} см. Однако зависимость Δr_0 от v достаточно сложна, особенно в условиях нестационарного потока. В настоящее время имеется лишь решение для стационарного потока (Голубев, Гарбяц, 1968). С учетом указанных выше типов сорбции оно может быть записано следующим образом:

$$\beta_0 = 0,6 (D^l)^{2/3} u^{1/3} r^{-2/3}, \quad (39)$$

$$\beta'_0 = 1,9 (D^l)^{2/3} u^{1/3} r^{-5/3}, \quad (40)$$

где u — истинная скорость потока.

В практических целях для обобщения экспериментальных данных по внешнедиффузионной кинетике адсорбции наиболее часто используется зависимость β_0 от величины критерия Рейнольдса Re_e , который характеризует режим фильтрации:

$$\beta_0 = Re^{-m}, \quad Re = vL/v, \quad (41)$$

где L — параметр, определяющий размер твердого тела (размер пласти); v — кинематическая вязкость жидкости.

Для оценки β_0 (β'_0) и эмпирического коэффициента m были проведены эксперименты по кинетике адсорбции цинка, меди и марганца на тонкозернистом песке, каолине и гумбрине в статических и динамических условиях. В качестве макрофона, наиболее характерного для загрязненных подземных вод, использовался раствор CaCl_2 (0,5 г/л). Содержание каждого микрокомпонента в исходном растворе составляло 30,0 мг/л. Микрокомпоненты вводили в основной раствор в виде азотнокислых, хлористых, сернокислых

Таблица 11. Внешнедиффузионная кинетика адсорбции некоторых тяжелых металлов на дисперсных породах

Порода	Раствор	Адсорбат	Коэффициент скорости адсорбции, час ⁻¹	Критерий Рейнольдса Re	Эмпирический коэффициент m
Каолин	ZnCl_2	$\text{Zn}^{2+}, \text{ZnCl}^+$	0,83	0	—
	$\text{Zn(NO}_3)_2, \text{ZnSO}_4$	Zn^{2+}	0,62	0	—
Гумбрин	$\text{Zn(CH}_3\text{COO})_2$	$\text{Zn}^{2+}, \text{ZnAc}^+$	0,50	0	—
	$\text{Zn(NO}_3)_2, \text{ZnSO}_4$	Zn^{2+}	1,11	0	—
Песок тонкозернистый	$\text{Zn(CH}_3\text{COO})_2$	$\text{Zn}^{2+}, \text{ZnAc}^+$	1,00	0	—
	ZnCl_2	$\text{Zn}^{2+}, \text{ZnCl}^+$	0,17	10,5	0,75
	CuCl_2	$\text{Cu}^{2+}, \text{CuCl}^+$	0,04	10,5	1,37
	MnCl_2	Mn^{2+}	0,26	10,5	0,57

$C, \text{м}^2 \cdot \text{ЭКВ}/\text{г}$

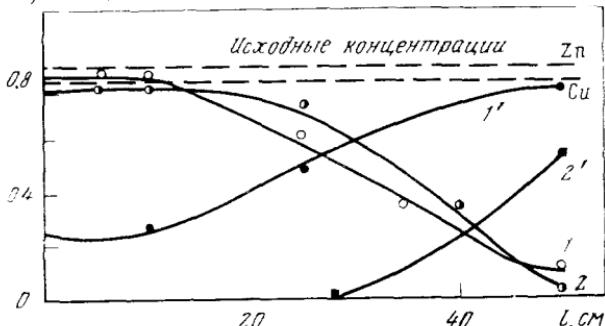


Рис. 17. Распределение концентраций цинка (1), меди (2) и кальция (1', 2') (1' — при адсорбции Zn, 2 — при адсорбции Cu) в растворе хлоридов в динамических условиях по длине колонки песка

кислых и уксусно-кислых солей. Содержание простых и комплексных катионов в растворах рассчитывали по методике, изложенной ниже. В динамических условиях эксперименты проводили при двух скоростях фильтрации, 10,0 и 14,5 см/час. Полученные результаты приведены в табл. 11.

Данные таблицы свидетельствуют о том, что адсорбция цинка, меди и марганца дисперсными породами протекает с достаточно высокой скоростью. Величины кинетического коэффициента $\beta_0(\beta'_0)$ изменяются в интервале 0,04—1,11 час⁻¹. В экспериментах в статических условиях уже через 5—10 мин. количество адсорбированных компонентов составляло $0,98 Q_\infty$. При этом очевидно, что для одной и той же породы значения кинетического коэффициента зависят от качественного состава катионов компонента, а в конечном счете от направления и интенсивности процессов комплексообразования в водах (растворах). Появление ацетатных комплексов цинка в растворе приводит к снижению величины β_0 по сравнению с β_0 для Zn^{2+} (см. табл. 11). Скорости адсорбции одних и тех же видов катионов тяжелых металлов обусловлены минералогическим составом пород. Значение коэффициентов β_0 (β'_0) уменьшается при переходе от монтмориллонита гумбрипа к гидрослюдам песка.

Экспериментальные данные подтвердили существование зависимостей (30) и (41) для тяжелых металлов. В экспериментах с тонкозернистым песком были получены следующие величины эмпирического коэффициента m для адсорбции ионов: Zn^{2+} и $ZnCl^{+}$ 0,75, Cu^{2+} и $CuCl^{+}$ 1,37, Mn^{2+} 0,57.

Роль кинетического фактора в переносе тяжелых металлов загрязненных подземных вод проявляется на двух следующих стадиях. При смыкании инфильтрационного потока сточных вод или загрязненных атмосферных осадков с природными подземными водами происходит формирование концентрационного фронта ком-

понента. Длительность периода формирования фронта сорбирующихся положительно заряженных миграционных форм обуславливается скоростью их адсорбции водонасыщенными породами или образовавшимися осадками. На стадии переноса их сформировавшегося фронта кинетический фактор, наряду с микродисперсией, определяет степень его деформации, т. е. степень рассеяния положительно заряженных миграционных форм в потоке. На рис. 17 графически изображено распределение концентраций ионов Zn^{2+} и $ZnCl^+$ по длине потока, полученное в результате исследований динамики сорбции. Как отмечалось выше, в главе I, в потоке образуются две концентрационные зоны компонента. Размер второй зоны, где концентрация компонента изменяется от $0,99 c_0$ до $0,01 c_0$, помимо гидродисперсии обуславливается кинетикой адсорбции. В отдельных случаях роль кинетического фактора может быть сопоставима с ролью микродисперсии (Шестаков, 1961).

Необходимо подчеркнуть, что процессы адсорбции эффективно снижают концентрацию тяжелых металлов в загрязненных подземных водах только в тех условиях, когда основными миграционными формами компонента являются простые и (или) комплексные катионы. Взаимосвязь и взаимозависимость адсорбции и комплексообразования достаточно сложны и многообразны и требуют дальнейшего их изучения.

ПРОЦЕССЫ ОСАЖДЕНИЯ — РАСТВОРЕНИЯ В ЗАГРЯЗНЕННЫХ ВОДОНОСНЫХ ГОРИЗОНТАХ

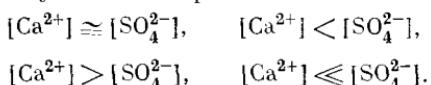
Одно из первых мест по интенсивности снижения концентрации загрязняющих компонентов в подземных водах занимают процессы осаждения. Как отмечалось в главе I, осаждение загрязняющих компонентов свидетельствует о химической «несовместимости» сточных вод, загрязненных атмосферных осадков и природных подземных вод. Осаджение загрязняющих компонентов в подземных водах изучено еще крайне недостаточно. В настоящее время имеются лишь единичные работы в этой области (Зверев, 1967; Соломин, Спонти, 1969; Лялько, 1970). Однако и эти немногочисленные исследования показывают сложность и многогранность проблемы. Решение ее важно не только для прогноза распространения загрязнения в водоносном пласте, но и для разработки научно обоснованных требований к химическому составу особо токсичных стоков при проектировании их закачки в глубокие горизонты. Вторым не менее важным аспектом этой проблемы является исследование сопряженных процессов кольматации водонасыщенных пород (так называемая химическая кольматация). Уменьшение активной пористости пород в зоне интенсивного осаждения компонентов приводит к повышению уровня загрязненных подземных вод, что вызывает необходимость применения дренажных сооружений.

Процессы осаждения загрязняющих компонентов в водоносном пласте очень часто начинаются сразу после смыкания инфильтрационного потока сточных вод, загрязненных атмосферных осадков с бытовым потоком подземных вод. Натурные наблюдения за формированием ареалов загрязнения подземных вод показывают, что при современном составе сточных вод осаждение загрязняющих компонентов в основном происходит в виде труднорастворимых соединений. Интенсивность их образования и качественный состав определяются следующими параметрами: 1) качественным составом и концентрацией компонентов в сточных водах и загрязненных атмосферных осадках; 2) качественным составом и концентрацией компонентов природных вод; 3) pH и Eh стоков, атмосферных осадков и подземных вод; 4) качественным и количественным составом миграционных форм компонентов; 5) разностью температур стоков, атмосферных осадков и природных подземных

вод; б) соотношением инфильтрационных расходов стоков и атмосферных осадков и расхода природных подземных вод.

Осаждение загрязняющих компонентов происходит в виде простых и комплексных неорганических и металлоорганических соединений, отличающихся различной степенью растворимости. В связи с этим в соответствии с правилами Пурбэ (Pouybaix, 1949) за границу устойчивости осадка (твердого вещества) по отношению к растворенным компонентам целесообразно принять некоторую условную величину. Такой величиной для загрязненных вод будет суммарная активность всех растворенных форм компонента, равная 10^{-6} моль/л. Эта величина соответствует границе устойчивости осадков в природных средах (Гаррелс, Крайст 1968). При суммарной активности растворенных форм $< 10^{-6}$ находящийся в равновесии с ними осадок можно принять за относительно неподвижный компонент. Таким образом, изолиния суммарной активности 10^{-6} практически является границей существования компонента в жидкой и твердой фазе. Данное положение служит одним из основных критериев оценки полноты осаждения загрязняющих компонентов в подземных водах.

Среди загрязняющих макрокомпонентов наибольшее распространение имеет осаждение кальция в виде труднорастворимого комплексного соединения $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, особенности которого детально рассмотрены в работе В. П. Зверева (1967). По мере удаления от источника загрязнения дефицит насыщения вод сульфатом кальция быстро меняется и составляет 400—2000 мг/л. Одновременно меняется и тип сульфатно-кальциевого равновесия. Для загрязненных подземных вод характерны следующие переходные типы указанных равновесий:



В условиях загрязнения подземных вод отходами содового производства имеет место осаждение кальция и магния в виде карбонатов и гидроокисей. Осаждение гидроокисей кальция и магния в большей степени наблюдается при закачке сильнощелочных сточных вод ($\text{pH} \geq 11$) в непродуктивные водоносные горизонты. При высоком содержании в природных подземных водах гуминовых кислот (особенно в районах одновременной интенсификации промышленности и сельского хозяйства) происходит образование золей гуматов щелочноземельных элементов.

Осаждение загрязняющих микрокомпонентов, которые в основном представлены тяжелыми металлами, происходит главным образом в виде гидроокисей, простых солей, основных солей переменного состава $\text{Me(OH)}_n\text{A}_{2-n,z}$ ($\text{A} = \text{Cl}^-$, SO_4^{2-} ; z — валентность аниона A) гуматов и некоторых специфических металлоорганических соединений. Необходимо отметить, что по отношению к гидроокисям основные соли тяжелых металлов являются мета-

стабильными соединениями. Проведенные нами эксперименты по осаждению меди, свинца и цинка свидетельствуют о том, что основные соли образуются при начальной концентрации металла не менее 5—10 мг/л. Область их относительной устойчивости определяется интервалом pH 5,5—7,2. При pH 7,2—7,4 (7,5) наблюдается существование основных солей и соответствующих гидроокисей. Переход основной соли в гидроокись происходит путем присоединения гидроксильных групп. В водах с pH > 7,5 выпадают в осадок исключительно гидроокиси. Осаджение гидроокисей имеет место в водах и при начальной концентрации металлов менее 5 мг/л. Таким образом при прочих равных условиях состав осадка в зоне осаждения тяжелых металлов в загрязненных подземных водах будет обусловливаться их концентрацией в инфильтрующихся сточных водах.

Свинец может осаждаться в виде простых трудно растворимых солей. Он выпадает в осадок в кислых загрязненных подземных водах хлоридного, сульфатного, сульфатно-хлоридного и хлоридно-сульфатного типов в составе его хлорида PbCl₂ и сульфата PbSO₄. Образование указанных солей зависит от суммарной концентрации свинца, суммарной концентрации Cl⁻ и SO₄²⁻, состава миграционных форм свинца и косвенно от pH вод. В образовании хлорида и сульфата свинца непосредственное участие принимают следующие миграционные формы: Pb²⁺, PbCl⁺, PbCl₂⁰, PbCl₃⁻, PbCl₄²⁻, PbSO₄²⁻, Pb(SO₄)₂²⁻. В зоне осаждения свинца образуются следующие системы:

H ⁺ + Cl ⁻ = HCl ⁰	pK ^y = 6,4
H ⁺ + OH ⁻ = H ₂ O	pK _w ¹ = 14
Pb ²⁺ + 2Cl ⁻ = PbCl ₂ ^(s)	pK _{s0} ² = 4,79
PbCl ⁺ + Cl ⁻ = PbCl ₂ ^(s)	pK _{s1} = 3,20
PbCl ₂ ⁰ = PbCl ₂ ^(s)	pK _{s2} = 2,04
PbCl ₃ ⁻ = PbCl ₂ ^(s) + Cl ⁻	pK _{s3} = 2,44
PbCl ₄ ²⁻ = PbCl ₂ ^(s) + 2Cl ⁻	pK _{s4} = 3,49
H ⁺ + SO ₄ ²⁻ = HSO ₄ ⁻	pK ^y = 1,99
H ⁺ + OH ⁻ = H ₂ O	pK _w = 1,4
Pb ²⁺ + SO ₄ ²⁻ = PbSO ₄ ^(s)	pK _{s0} = 7,80
PbSO ₄ ⁰ = PbSO ₄ ^(s)	pK _{s1} = 5,17
Pb(SO ₄) ₂ ²⁻ = PbSO ₄ ^(s) + SO ₄ ²⁻	pK _{s2} = 4,32

¹ Показатель ионного произведения воды при t = 25° С.

² Значения показателей произведения активности твердых фаз pK_{s0} — pK_{s4} приведены в обозначениях, принятых в известных работах Bjerrum, Schwarzenbach, Sillen (1958); Sillen, Martell (1964).

В приведенных уравнениях значения показателей активности pK_{s1} , pK_{s2} , pK_{s3} и pK_{s4} для PbCl_2 и pK_{s2} для PbSO_4 рассчитаны по величинам pK_{s0} и показателям суммарных констант устойчивости соответствующих комплексов.

Используя приведенные выше значения показателей активности хлорида и сульфата свинца, мы рассчитали минимально возможные концентрации свинца для кислых ($\text{pH} < 5,5$) хлоридных и сульфатных вод с $\mu = 0,05 \div 0,3$. Полученные данные приведены в табл. 12. Минимальность значений обусловлена тем, что они получены в предположении отсутствия образования устойчивых сульфатных и хлоридных комплексов другими катионами вод. Кроме того, также предполагается, что свинец не входит в состав других более устойчивых комплексов, чем его хлоридные и сульфатные комплексы.

Таблица 12. Минимально возможные концентрации свинца в кислых хлоридных и сульфатных водах

Миграционная форма	Концентрация (мг./л) при концентрации аниона, г./л					
	0,5	1,0	1,5	2,5	5,0	10,0
	$\mu = 0,05$	$\mu = 0,15$	$\mu = 0,3$			
Хлоридные воды						
Pb^{2+}	—	—	—	—	—	320,92
Сульфатные воды						
Pb^{2+}	3,19	1,60	0,82	0,68	0,36	0,18
PbSO_4^0	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40
$\text{Pb}(\text{SO}_4)^{2-}$	0,05	0,10	0,16	0,26	0,52	1,04

Примечание. Начерт означает, что величины концентраций значительно превышают суммарную концентрацию свинца, наблюдаемую в сточных и загрязненных подземных водах в настоящее время (то же для табл. 13, 14 и 18).

Данные табл. 12 показывают, что в загрязненных подземных водах хлоридного типа с концентрацией хлор-иона $\leq 10,0 \text{ г/л}$ и $\mu \leq 0,3$ нельзя ожидать снижения концентрации свинца в результате осаждения PbCl_2 . При $c_{\text{Cl}} = 10,0 \text{ г/л}$ содержание только иона Pb^{2+} , находящегося в равновесии с осадком, в несколько раз превышает фиксируемые концентрации в загрязненных водах. Дополнительные расчеты свидетельствуют о том, что осаждение хлорида свинца будет эффективно уменьшать концентрацию свинца в кислых хлоридных водах при содержании $\text{Cl}^- > 50,0 \text{ г/л}$.

Значительно большую роль в снижении концентрации свинца в загрязненных подземных водах играет образование его сульфата.

С увеличением содержания сульфат-иопа с 0,5 до 10,0 г/л концентрация свинца уменьшается с 4,64 до 2,62 мг/л. Следовательно, при прочих равных условиях интенсивность осаждения PbSO_4 будет выше в водах с высоким содержанием SO_4^{2-} . По данным табл. 12 электронейтральный комплекс свинца PbSO_4^0 оказывает существенное влияние на процесс осаждения. Хотя в целом концентрация его остается постоянной, но доля в суммарном содержании растворенного свинца по мере осаждения неуклонно возрастает. При содержании сульфат-иона 10,0 г/л в составе PbSO_4^0 находится $\sim 54\%$ свинца, при $c_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,5 \text{ г/л}$ — 30%. В загрязненных водах с концентрацией $\text{SO}_4^{2-} 1,0 \text{ г/л}$ и $\mu = 0,05$ примерно одинаковые количества свинца остаются в виде Pb^{2+} и PbSO_4^0 . С повышением содержания сульфат-иона также возрастает значимость комплексного аниона $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{2-}$. В общем балансе растворенного свинца она составляет 1—40%.

По мере увеличения рН вод, когда возрастает роль гидроксокомплексов, возможно осаждение свинца в виде основных хлористых и сернокислых солей $\text{Pb}(\text{Cl})_{2-n/z}(\text{OH})_n$ и $\text{Pb}(\text{SO}_4)_{2-n/z}(\text{OH})_n$. Состав солей меняется с изменением рН вод и концентрации анионов. В настоящее время лишь произведения активности некоторых из них известны:

$\text{PbCl}_{0,5}$	$\text{p}K_s = 13,7$
$\text{PbCl}_{0,5}(\text{OH})_{1,5}$	$\text{p}K_s = 17,0$
$\text{Pb}(\text{SO}_4)_{0,5}\text{OH}$	$\text{p}K_s = 13,55$
$\text{Pb}(\text{SO}_4)_{0,25}(\text{OH})_{1,5}$	$\text{p}K_s = 15,72$

$\left. \right\} \text{для } t = 17^\circ \text{C}$

Приведенные величины показателей активности основных хлоридов и сульфатов свинца указывают на их значительно меньшую растворимость по сравнению с простыми солями. Равновесия ионов Pb^{2+} , Cl^- , OH^- , SO_4^{2-} с осадками соответствующего состава определяют минимальную концентрацию свинца в водах в зоне осаждения. В табл. 13 приведены величины концентраций свинца, находящегося в равновесии с осадками наименее растворимых основных солей следующего состава: $\text{PbCl}_{0,5}(\text{OH})_{1,5}$ и $\text{Pb}(\text{SO}_4)_{0,25} \cdot (\text{OH})_{1,5}$.

В соответствии с данными таблицы, минимально возможное содержание свинца в загрязненных подземных водах, обусловленное осаждением основного хлорида, увеличивается с уменьшением концентрации Cl^- при одной и той же величине рН и ионной силе вод. При неизменной концентрации хлор-иона и $\mu = \text{const}$ интенсивность осаждения находится в прямой зависимости от рН. Наибольшие величины содержания свинца в водах с $\mu = 0,05$ соответствуют концентрации $\text{Cl}^- 1,0 \text{ г/л}$, при рН 6,0 30,83 мг/л. Быстрое уменьшение концентрации Pb наблюдается при $c_{\text{SO}_4^{2-}} = 10,0 \text{ г/л}$ в водах с $\mu = 0,3$. С увеличением рН с 6,0 до 7,5 c_{Pb} уменьшается с 10,32 до 0,06 мг/л. Практически в водах с $\mu = 0,3$, рН 7,2—7,5

Таблица 13. Минимально возможные содержания свинца, цинка, меди в загрязненных подземных водах в зоне осаждения их основных хлоридов и сульфатов *

Микро-компонент	Анион	Концентрация аниона, г/л	Ионная сила	Концентрация Pb, Zn и Cu (мг/л) при pH вод			
				6,0	6,5	7,0	7,5
Pb				10,32	1,84	0,33	0,06
Zn	Cl ⁻	10,0	0,3	—	—	—	37,43
Cu				1,70	0,30	0,05	0,01
Pb				—	36,46	6,48	1,45
Zn	SO ₄ ²⁻	10,0	0,3	—	—	—	24,11
Cu				2,46	0,44	0,08	0,01
Pb				14,58	2,59	0,46	0,08
Zn	Cl ⁻	5,0	0,3	—	—	—	45,75
Cu				2,40	0,43	0,08	0,01
Pb				—	43,34	7,71	1,37
Zn	SO ₄ ²⁻	5,0	0,3	—	—	—	28,60
Cu				2,98	0,53	0,09	0,02
Pb				30,83	5,48	0,98	0,17
Zn	Cl ⁻	1,0	0,05	—	—	—	109,61
Cu				5,28	0,94	0,17	0,03
Pb				—	—	10,71	1,91
Cu	SO ₄ ²⁻	1,0	0,05	4,30	0,77	0,14	0,02

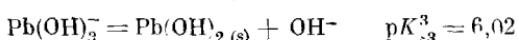
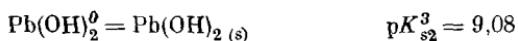
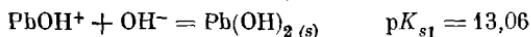
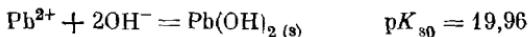
* Расчеты выполнены для осаждения солей следующего состава: MeCl_{0,5}(OH)_{1,5} (где Me—Cu, Pb), Zn(Cl)_{0,29}(OH)_{1,71} и Me(SO₄)_{0,25}(OH)_{1,5} (где Me—Pb, Zn, Cu).

и $c_{SO_4^{2-}} = 5,0 \div 10,0 \text{ г/л}$ концентрация свинца не превышает его ПДК.

Основной сульфат свинца характеризуется несколько большей растворимостью по сравнению с рассмотренными выше основными хлоридами. В связи с этим в зонах осаждения свинца в виде основных сульфатов остаточная его концентрация существенно выше (см. табл. 13). В загрязненных подземных водах с содержанием сульфат-иона 10,0 г/л ($\mu = 0,3$) и pH 7,0 концентрация свинца составляет 6,48 мг/л, а при pH 7,5 1,45 мг/л. С уменьшением содержания SO₄²⁻ до 1,0 г/л ($\mu = 0,05$) концентрация Pb в водах увеличивается при pH 7,0 до 10,71 мг/л, а при pH 7,5 до 1,91 мг/л. Таким образом, осаждение основных сульфатов свинца не может понизить его концентрацию за пределы ПДК.

Более полное очищение загрязненных подземных вод от свинца происходит в процессе осаждения его гидроокиси. В образовании

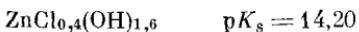
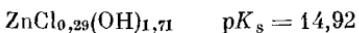
золя гидроокиси участвуют ион Pb^{2+} и следующие гидроксокомплексы:



Величины активностей простых ионов и комплексов свинца в водах, находящихся в равновесии с осажденной гидроокисью, представлены в табл. 14. Они получены путем решения рассмотренных выше уравнений. Пользуясь данными таблицы, можно рассчитать концентрацию свинца в составе каждой из перечисленных миграционных форм для вод с любой ионной силой. Такие расчеты показывают, что в загрязненных подземных водах с $\mu = 0,3$ минимальная концентрация свинца уменьшается с 5,47 мг/л при pH 6,5 до 0,05 мг/л при pH 7,5 и до 0,5 мкг/л при pH 8,5. Таким образом, снижение суммарной концентрации свинца в загрязненных водах за пределы ПДК возможно только при pH $\geq 7,5$. В загрязненных водах с pH 6,5–7,0 содержание свинца будет превышать его ПДК в 5–50 раз.

В процессе осаждения гидроокиси свинца исключительно важную роль играет комплексный катион $PbOH^+$ (см. табл. 14). С повышением pH вод относительная значимость его в общем балансе растворенного свинца постепенно увеличивается. При pH 6,5 содержание его составляет 20% от сръ, при pH 7,5 70% при pH 8,5 90%. Такая же тенденция имеет место и в отношении аниона $Pb(OH)_3^-$, активность которого в рассматриваемом интервале pH изменяется в пределах $3,02 \cdot 10^{-14}$ до $9,55 \cdot 10^{-12}$ моль/л.

Цинк в загрязненных подземных водах может выпадать в осадок в виде основных хлоридов и сульфатов, гидроокиси и трудно-растворимых цинкорганических соединений. Роль основных хлоридов в снижении концентрации цинка загрязненных вод ограничена относительно высокой их растворимостью. В настоящее время получены величины произведений растворимости основных хлоридов цинка следующего состава:



Однако, как и в случае свинца, с повышением pH и содержания хлор-иона в водах, очевидно, будет образовываться непрерывный ряд солей переменного состава. При увеличении pH вод основные хлориды цинка будут характеризоваться уменьшением их растворимости. Соответствующие расчеты, выполненные для случаев

³ Значения pK_{s2} и pK_{s3} получены исходя из pK_{s0} и показателей суммарных коэффициентов образования комплексов $Pb(OH)_2^0$ и $Pb(OH)_3^-$.

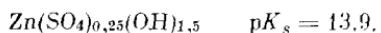
Таблица 14. Активности (α) свободных ионов и гидроксокомплексов некоторых тяжелых металлов в водах в условиях образования гидроокисей

Миграционная форма	$\alpha \cdot 10^8$ (моль/л) при рН				
	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
Pb ²⁺	1096,00	109,00	10,96	1,10	0,11
Pb(OH) ⁺	275,40	87,10	27,54	8,71	2,75
Pb(OH) ⁰	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
Pb(OH) ₃ ⁻	Следы	Следы	Следы	Следы	Следы
a_{Pb}^{Σ}	1371,48	196,78	38,58	9,89	2,94
Cu ²⁺	—	1585,00	158,50	15,85	1,59
CuOH ⁺	169,00	218,80	16,90	21,88	6,92
Cu(OH) ₃ ⁻	Следы	Следы	0,01	0,02	0,08
Cu(OH) ₄ ²⁻	»	0,02	0,06	0,20	2,00
a_{Cu}^{Σ}	—	1803,82	175,47	37,95	10,59
Zn ²⁺	—	—	7079,00	707,90	7,08
ZnOH ⁺	562,30	177,80	56,23	17,78	5,62
Zn(OH) ₂ ⁰	22,91	22,91	22,91	22,91	22,91
Zn(OH) ₃ ⁻	Следы	Следы	0,02	0,06	0,19
Zn(OH) ₄ ²⁻	»	»	Следы	Следы	Следы
a_{Zn}^{Σ}	—	—	7158,16	748,65	99,51
Ni ²⁺	—	—	6457,00	645,70	64,57
NiOH ⁺	1905,00	602,60	190,50	60,26	19,05
Ni(OH) ₂ ⁰	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
Ni(OH) ₃ ⁻	Следы	Следы	Следы	Следы	0,02
a_{Ni}^{Σ}	—	—	6657,50	715,96	93,64
Cd ²⁺	—	—	—	—	—
CdOH ⁺	—	—	—	9550,00	3020,60
Cd(OH) ₂ ⁰	426,60	426,60	426,60	426,60	426,60
Cd(OH) ₃ ⁻	Следы	Следы	Следы	Следы	Следы

образования наиболее труднорастворимой основной соли, позволили оценить интенсивность осаждения цинка (см. табл. 13). Интенсивность осаждения цинка в интервале рН 6,0—7,5 обусловливается содержанием хлор-иона, ионной силой вод, его концентрацией в инфильтрующихся сточных водах. Принимая во внимание

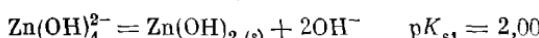
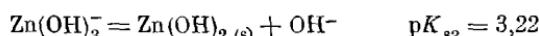
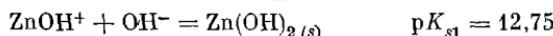
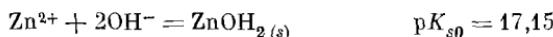
фиксируемые максимальные содержания цинка в подземных водах вблизи источников загрязнения, следует подчеркнуть, что выпадение в осадок основных хлоридов цинка снижает его концентрацию не более чем на 10%.

Растворимость основных сульфатов цинка примерно такого же порядка, как и растворимость основных хлоридов:



При наблюдаемых концентрациях сульфат-иона в наиболее распространенных типах загрязненных подземных водах с $\text{pH} \leqslant 7,5$ осаждение сульфатов цинка лишь незначительно снижает его концентрацию.

Существенное уменьшение концентрации цинка происходит в зоне осаждения его гидроокиси. Равновесие различных миграционных форм цинка с образовавшимся осадком описывается следующими уравнениями:



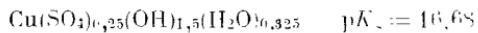
В загрязненных водах с $\mu = 0,3$ и $\text{pH} 7,5$ остаточная концентрация цинка, находящегося в равновесии с гидроокисью, будет равна $11,1 \text{ мг/л}$. При повышении pH вод до 8,5 содержание цинка уменьшается в 100 раз. Следовательно, осаждение гидроокиси цинка уменьшает его содержание в загрязненных водах ниже ПДК при $\text{pH} > 7,5$. В условиях осаждения гидроокиси большое значение приобретают комплексы ZnOH^+ и $\text{Zn}(\text{OH})_2^0$. С ростом pH вод от 6,5 до 8,5 их относительная доля в общей концентрации растворенного цинка увеличивается соответственно от 0,8 до 6% и от 0,3 до 23%. Активность комплексных анионов $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ и $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ в рассматриваемом диапазоне pH варьирует в пределах $1,905 \cdot 10^{-11} - 6,026 \cdot 10^{-9}$ и $1 \cdot 10^{-17} - 1 \cdot 10^{-12}$.

Медь в загрязненных подземных водах осаждается главным образом в виде основных солей, гидроокиси и медьорганических соединений. Простые соли меди характеризуются довольно большой растворимостью, и изменение температуры вод в интервале 7—40° С не приводит к их осаждению (кристаллизации).

Основные хлориды и сульфаты меди, как и цинка, имеют переменный состав в зависимости от концентрации Cl^- , SO_4^{2-} и OH^- .

⁴ Величина pK_{s2} рассчитана по pK_{s0} и показателю суммарной константы устойчивости комплекса $\text{Zn}(\text{OH})_2^0$.

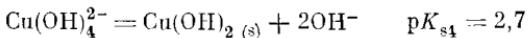
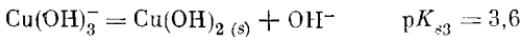
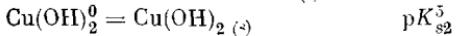
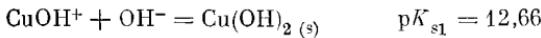
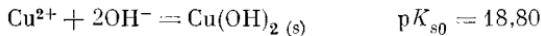
Относительно хорошо изучены основные соли меди следующего состава:



По данным табл. 13 образование основных хлоридов меди способствует быстрому уменьшению ее концентрации в загрязненных подземных водах. Уже при рН вод, равном 6,5, минимальная концентрация меди составляет 0,30—0,94 мг/л ($\mu = 0,05 \div 0,3$). С увеличением рН вод до 7,0 выпадает в осадок в виде основной соли около 0,3—0,5 мг меди на каждый литр воды. При рН 7,5 содержание меди становится в 3—10 раз меньше ПДК.

Осаждение меди в виде основных сульфатов также эффективно снижает ее концентрацию в загрязненных водах (см. табл. 13). Существует обратная связь между минимальной концентрацией меди в водах и содержанием SO_4^{2-} . В то же время количество осажденной меди возрастает с увеличением рН вод. В загрязненных водах с $\mu = 0,3$ и концентрацией сульфат-иона 5,0—10,0 г/л содержание меди не превышает ПДК при рН 7,0. В водах с $\mu = 0,05$ и $c_{\text{SO}_4^{2-}} = 1,0 \text{ г/л}$ остаточная концентрация меди в 1,4 раза превышает ПДК. Дальнейшее повышение рН до 7,5 приводит к уменьшению ее содержания в 5—10 раз ниже ПДК.

В процессе осаждения меди в виде гидроокиси образуются следующие равновесные системы:



В загрязненных подземных водах с $\text{pH} \leqslant 6,5$ осаждение гидроокиси меди незначительно, так как в большинстве случаев равновесное содержание ее больше наблюдаемых концентраций в натурных условиях (см. табл. 14). С повышением рН вод содержание меди резко сокращается. В водах с $\mu = 0,05 \div 0,3$ при рН 7,0 остаточная концентрация меди составляет 2,6 мг/л, при рН 7,5 0,26 и при рН 8,5 0,03 мг/л. Приведенные данные показывают, что осаждение гидроокиси может снизить концентрацию меди ниже ПДК лишь при $\text{pH} > 7,7$. В загрязненных водах с рН 7,0—7,7 содержание ее будет превышать ПДК в 3—26 раз.

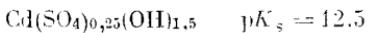
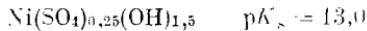
В процессе осаждения гидроокиси меди в загрязненных водах одной из основных форм ее миграции становится комплексный

⁵ Данные по $\text{p}K_{s2}$ в опубликованной литературе отсутствуют.

катион CuOH^+ . С увеличением рН вод с 7,0 до 8,5 содержание его возрастает с 14 до 70% от суммарной концентрации растворенного компонента.

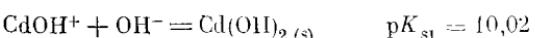
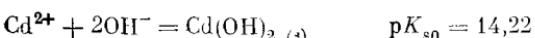
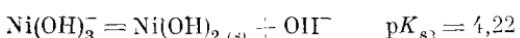
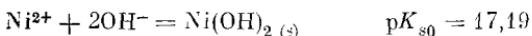
Никель и кадмий осаждаются в загрязненных подземных водах в основном в виде гидроокисей и некоторых никель- и кадмийорганических соединений. При наличии в фоновых подземных водах гуминовых кислот в определенных условиях возможно образование золей их гуматов.

Основные хлориды и сульфаты никеля и кадмия отличаются достаточно хорошей растворимостью. Выполненные расчеты показывают, что осаждение наиболее устойчивых из них



может иметь место лишь в накопителях сточных вод или в процессе фильтрации последних через зону аэрации. В подземных водах даже вблизи источников загрязнения образование основных сульфатов никеля и кадмия не происходит. Равновесная концентрация металлов существенно превосходит максимально наблюдаемые концентрации.

Наиболее эффективное уменьшение концентрации никеля и кадмия происходит в зонах осаждения их гидроокисей. Между образующимися твердыми фазами и миграционными формами этих компонентов образуются следующие взаимосвязанные системы:



Значение pK_{s1} для $\text{Cd}(\text{OH})_2$ получено так же, как и pK_{s1} для $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Приведенные величины показателей активности гидроокисей свидетельствуют о более высокой растворимости гидроокиси кадмия. При прочих равных условиях остаточная концентрация никеля в водах при осаждении гидроокисей будет меньше, чем кадмия.

⁶ Значение pK_{s1} получено исходя из значений pK_{s0} и pK^Y комплекса NiOH^+ .

Результаты соответствующих расчетов, помещенные в табл. 14, позволяют сделать выводы о том, что образование гидроокиси кадмия не будет наблюдаться в загрязненных подземных водах с $\text{pH} < 8,5$. В щелочных водах с $\text{pH} 9,0$ равновесная концентрация кадмия примерно в 340 раз превышает его ПДК. В то же время значительное уменьшение концентрации никеля вследствие осаждения гидроокиси характерно для загрязненных вод с $\text{pH} > 7,0$. В водах с минерализацией до 10 г/л осаждение гидроокиси снижает концентрацию никеля до 12—13 мг/л. Однако даже при $\text{pH} 8,0$ суммарная концентрация его в водах будет существенно превышать ПДК.

Образование гидроокисей тяжелых металлов в загрязненных подземных водах с довольно широким диапазоном pH ставит вопрос о возможности формирования единой зоны их осаждения. Критерием положительного решения этого вопроса является установление возможности существования твердых фаз в равновесных условиях. Она может быть оценена по величинам произведений активности гидроокисей с применением метода гиперповерхностей А. С. Михайлова (1972). Согласно этому методу, уравнения произведений активности труднорастворимых соединений, дающих при растворении n компонентов в растворе, можно рассматривать как уравнения гиперповерхностей в n -мерном пространстве. Координатами n -мерного пространства являются активности каждого компонента. Такие поверхности разграничивают области существования соединений. Для следующих четырех труднорастворимых соединений MS, NS, LS и GS условием существования соединений LS и GS будет неравенство:

$$K_{s_0}^{\text{MS}} + K_{s_0}^{\text{NS}} \geq K_{s_0}^{\text{LS}} + K_{s_0}^{\text{GS}}, \quad (42)$$

где $K_{s_0}^{\text{MS}}$, $K_{s_0}^{\text{NS}}$, $K_{s_0}^{\text{LS}}$ и $K_{s_0}^{\text{GS}}$ — логарифмы произведений активности соединений MS, NS, LS и GS соответственно.

На основании неравенства (42) была проведена оценка возможности одновременного равновесного существования рассмотренных выше гидроокисей в загрязненных водах, характеризующихся наиболее распространенными сочетаниями тяжелых металлов. Полученные результаты сведены в табл. 15. По данным таблицы в загрязненных подземных водах может формироваться единая зона осаждения лишь гидроокисей свинца, цинка, меди и никеля. При содержании в водах любой пары или трех перечисленных металлов всегда будут возникать существующие фазы, указанные во второй графе таблицы. В то же время осаждение гидроокиси кадмия будет проходить раздельно, что подтверждает выводы, сделанные ранее.

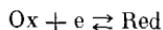
Как указывалось выше, в загрязненных подземных водах наиболее распространенными элементами с переменной валентностью являются железо и марганец. Экспериментальные исследования многих ученых (Хьюбер, Гаррелс, 1960; Гаррелс, Крайст,

Таблица 15. Сосуществующие и несуществующие гидроокиси некоторых тяжелых металлов в загрязненных подземных водах

Твердая фаза	Сосуществующие твердые фазы	Несуществующие твердые фазы
Pb(OH) ₂ Zn(OH) ₂ Cu(OH) ₂ Cd(OH) ₂	Pb(OH) ₂ + Zn(OH) ₂ Pb(OH) ₂ + Cu(OH) ₂ Zn(OH) ₂ + Cu(OH) ₂ Zn(OH) ₂ + Cu(OH) ₂ + Pb(OH) ₂	Pb(OH) ₂ + Cd(OH) ₂ Cu(OH) ₂ + Cd(OH) ₂ Zn(OH) ₂ + Cd(OH) ₂ Cu(OH) ₂ + Cd(OH) ₂ + Zn(OH) ₂ Pb(OH) ₂ + Cd(OH) ₂ + Zn(OH) ₂ Pb(OH) ₂ + Cd(OH) ₂ + Cu(OH) ₂ Pb(OH) ₂ + Cd(OH) ₂ + Cu(OH) ₂ + Zn(OH) ₂
Zn(OH) ₂ Cu(OH) ₂ Cd(OH) ₂ Ni(OH) ₂	Zn(OH) ₂ + Cu(OH) ₂ Cu(OH) ₂ + Ni(OH) ₂ Zn(OH) ₂ + Ni(OH) ₂ Zn(OH) ₂ + Cu(OH) ₂ + Ni(OH) ₂	Zn(OH) ₂ + Cd(OH) ₂ Cu(OH) ₂ + Cd(OH) ₂ Ni(OH) ₂ + Cd(OH) ₂ Zn(OH) ₂ + Cd(OH) ₂ + Cu(OH) ₂ Zn(OH) ₂ + Cd(OH) ₂ + Ni(OH) ₂ Cu(OH) ₂ + Cd(OH) ₂ + Ni(OH) ₂ Zn(OH) ₂ + Cu(OH) ₂ + Cd(OH) ₂ + Ni(OH) ₂
Pb(OH) ₂ Cu(OH) ₂ Cd(OH) ₂ Ni(OH) ₂	Pb(OH) ₂ + Ni(OH) ₂ Pb(OH) ₂ + Cu(OH) ₂ Cu(OH) ₂ + Ni(OH) ₂ Pb(OH) ₂ + Ni(OH) ₂ + Cu(OH) ₂	Pb(OH) ₂ + Cd(OH) ₂ Cu(OH) ₂ + Cd(OH) ₂ Ni(OH) ₂ + Cd(OH) ₂ Pb(OH) ₂ + Cd(OH) ₂ + Cu(OH) ₂ Pb(OH) ₂ + Cd(OH) ₂ + Ni(OH) ₂ Cu(OH) ₂ + Cd(OH) ₂ + Ni(OH) ₂ Pb(OH) ₂ + Cu(OH) ₂ + Cd(OH) ₂ + Ni(OH) ₂
Pb(OH) ₂ Zn(OH) ₂ Ni(OH) ₂ Cd(OH) ₂	Zn(OH) ₂ + Ni(OH) ₂ Zn(OH) ₂ + Pb(OH) ₂ Pb(OH) ₂ + Ni(OH) ₂ Zn(OH) ₂ + Ni(OH) ₂ + Pb(OH) ₂	Pb(OH) ₂ + Cd(OH) ₂ Zn(OH) ₂ + Cd(OH) ₂ Ni(OH) ₂ + Cd(OH) ₂ Pb(OH) ₂ + Cd(OH) ₂ + Ni(OH) ₂ Pb(OH) ₂ + Cd(OH) ₂ + Zn(OH) ₂ Zn(OH) ₂ + Cd(OH) ₂ + Ni(OH) ₂ Pb(OH) ₂ + Zn(OH) ₂ + Cd(OH) ₂ + Ni(OH) ₂

1968), в том числе и проведенные нами, показали, что их осаждение зависит от окислительно-восстановительного потенциала вод (*Eh*) и концентрации водородных ионов (*pH*). По существу реакции осаждения железа и марганца в основном относятся к типу окислительно-восстановительных реакций, протекающих с переносом электрона. Наиболее распространенные из них представлены в табл. 16.

При равновесии концентрации окисленных и восстановленных форм компонента, участвующих в любой окислительно-восстановительной реакции, определяются известным уравнением Нернста. В общем виде для реакции



уравнение Нернста имеет вид:

$$Eh = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}, \quad (43)$$

где E_0 — стандартный потенциал элемента; n — число электронов, участвующих в реакции; \mathcal{F} — число Фарадея; a_{Ox} и a_{Red} — активности окисленной и восстановленной форм соответственно.

Для $T = 298^\circ \text{ К}$ уравнение (43) приобретает следующий вид:

$$Eh = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} . \quad (44)$$

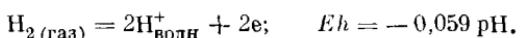
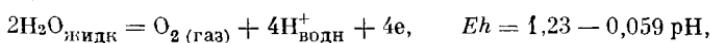
Активность твердых фаз обычно принимается за единицу. Уравнения (43) и (44) описывают положение границы равновесия обратимой окислительно-восстановительной реакции в координатах $Eh - \lg (a_{\text{Ox}}/a_{\text{Red}})$. Они дают возможность решить такие вопросы, как разграничение стабильных и метастабильных твердых фаз в кислых, нейтральных и щелочных водах в зависимости от Eh ; выявление основных направлений трансформации метастабильных фаз; определение качественного и количественного состава ионов и электронейтральных комплексов, находящихся в равновесии с осадком.

Для основных окислительно-восстановительных реакций с участием ионов железа и марганца были получены соответствующие уравнения границ равновесия (табл. 16). Значения E_0 взяты из обширных сводок В. М. Латимера (1954) и специальной справочной литературы (Справочник по аналитической химии, 1971). Для реакций 2, 12, 21, 25—28 таблицы величины E_0 рассчитаны по изменению свободной энергии реакции ΔF° , которая связана с E_0 следующим соотношением:

$$E_0 = \Delta F^\circ_{\text{реакции}} / n \mathcal{F} . \quad (45)$$

$\Delta F^\circ_{\text{реакции}}$ определяется по разности величин стандартной энергии образования ($\Delta F^\circ_{\text{обр}}$) продуктов реакции и участвующих реагентов. Значения $\Delta F^\circ_{\text{обр}}$ использованы из работы Р. М. Гаррелса и Ч. Л. Крайста (1968).

Многочисленные натурные исследования свидетельствуют о том, что в большинстве случаев загрязненные подземные воды характеризуются изменением Eh в пределах $(-0,4) \div (+0,75) \text{ eV}$ и $\text{pH } 5,5 \div 8,8$ (рис. 18). Однако значительно чаще формируются загрязненные воды с $Eh = 0 \div +0,5 \text{ eV}$ и $\text{pH } 6,5 \div 7,5$. Как видно на рис. 18, изменения Eh и pH загрязненных вод происходит в пределах границ устойчивости воды как растворителя при 25° C и давлении 1 атм, которые определяются уравнениями следующих реакций:



Столь широкий диапазон изменений Eh и pH загрязненных вод обусловливается главным образом наличием разнообразных окислительно-восстановительных систем элементов и содержанием

Таблица 16. Основные окислительно-восстановительные реакции систем железа и марганца, протекающие с образованием их гидроокислов и окислов

Номер реакции	Реакция	Нормальный потенциал E°, e	Уравнение границы равновесия
1	$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e$	0,77	$Eh = 0,77 - 0,059 \lg \alpha_{\text{Fe}^{3+}} - \alpha_{\text{Fe}^{2+}}$
2	$\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + e$	1,056	$Eh = 1,056 - 0,477 \text{pH} - 0,059 \lg \alpha_{\text{Fe}^{2+}}$
3	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}^+ + e$	0,271	$Eh = 0,271 - 0,059 \text{pH}$
4	$3\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + e$	0,03	$Eh = 0,03 - 0,059 \text{pH}$
5	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}^+ + e$	0,31	$Eh = 0,31 - 0,059 \text{pH}$
6	$2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + e$	0,438	$Eh = 0,438 - 0,418 \text{pH}$
7	$3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2e$	0,98	$Eh = 0,98 - 0,236 \text{pH} - 0,0885 \lg \alpha_{\text{Fe}^{2+}}$
8 *	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} + e$	0,337	$Eh = 0,337 + 0,472 \text{pH} - 0,477 \lg \alpha_{\text{Fe}^{3+}}$
9 *	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Fe}(\text{OH})_2^+ + e$	1,61	$Eh = 1,61 + 0,418 \text{pH} + 0,177 \lg \alpha_{\text{Fe}(\text{OH})_2^+}$
10 *	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 5\text{H}^+ \rightarrow 3\text{FeOH}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + e$	0,78	$Eh = 0,78 + 0,295 \text{pH} + 0,477 \lg \alpha_{\text{FeOH}^{2+}}$
11 *	$3\text{HFeO}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e$	-4,819	$Eh = -4,819 + 0,0295 \text{pH} - 0,0885 \lg \alpha_{\text{HFeO}_2^-}$
12	$2\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e$	-0,045	$Eh = -0,045 - 0,059 \text{pH}$
13	$\text{Mn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e$	0,77	$Eh = 0,77 - 0,059 \text{pH}$
14	$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e$	1,613	$Eh = 1,613 - 0,059 \text{pH}$
15	$\text{Mn}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} + e$	0,59	$Eh = 0,59 - 0,059 \text{pH}$
16	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e$	1,23	$Eh = 1,23 - 0,418 \text{pH} - 0,0295 \lg \alpha_{\text{Mn}^{2+}}$
17	$\text{MnOH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + 3\text{H}^+ + 2e$	0,91	$Eh = 0,91 - 0,059 \text{pH} - 0,0295 \lg \alpha_{\text{MnOH}^+}$
18	$\text{Mn}(\text{OH})_2^0 \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e$	0,60	$Eh = 0,60 - 0,059 \text{pH} - 0,0295 \lg \alpha_{\text{Mn}(\text{OH})_2^0}$
19	$\text{Mn}(\text{OH})_3^- \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} + 2e$	0,20	$Eh = 0,20 - 0,0295 \text{pH} - 0,0295 \lg \alpha_{\text{Mn}(\text{OH})_3^-}$
20	$\text{Mn}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + e$	0,95	$Eh = 0,95 - 0,236 \text{pH} - 0,059 \lg \alpha_{\text{Mn}^{3+}}$
21	$2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2e$	1,444	$Eh = 1,444 - 0,477 \text{pH} - 0,059 \lg \alpha_{\text{Mn}^{2+}}$
22	$\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_3^- + 2\text{H}^+ + e$	2,50	$Eh = 2,50 - 0,418 \text{pH} + 0,059 \lg \alpha_{\text{MnO}_3^-}$
23	$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e$	2,26	$Eh = 2,26 - 0,418 \text{pH} + 0,0295 \lg \alpha_{\text{MnO}_4^{2-}}$
24	$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e$	1,695	$Eh = 1,695 - 0,0787 \text{pH} + 0,0497 \lg \alpha_{\text{MnO}_4^-}$

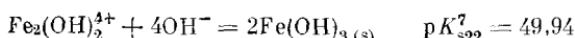
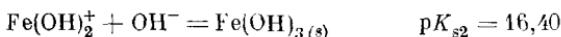
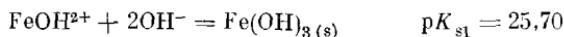
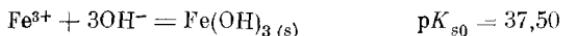
Таблица 16 (окончание)

Номер реакции	Реакция	Нормаль- ный по- тенциал E_0 , в.	Уравнение границы равновесия
25	$Mn_2O_3 + 2OH^- \rightarrow 2MnO_2 + H_2O + 2e$	0,489	$Eh = 1,015 - 0,059pH$
26	$2Mn_3O_4 + 2OH^- \rightarrow 3Mn_2O_3 + H_2O + 2e$	-0,139	$Eh = 0,687 - 0,059pH$
27	$3Mn(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow Mn_3O_4 +$ $+ 4H_2O + 2e$	-0,341	$Eh = 0,485 - 0,059pH$
28	$3Mn^{2+} + 4H_2O \rightarrow Mn_3O_4 + 8H^+ + 2e$	1,816	$Eh = 1,816 - 0,236pH -$ $- 0,0885 \lg a_{Mn^{2+}}$

* Величины E_0 и уравнения границ равновесия взяты из работы Р. М. Гаррелса и Ч. Л. Крайста (1968)

органических и металлоорганических соединений. Тем не менее наиболее целесообразно рассмотреть особенности осаждения железа и марганца в загрязненных подземных водах в следующих границах: $Eh = (-0,3) \div (+0,75)$ в и pH 6,0—8,5. В этом случае мы охватываем оптимальные условия формирования загрязненных подземных вод.

Основываясь на результатах экспериментов Н. К. Хьюбера и Р. М. Гаррелса (1960), а также на результатах собственных исследований кинетики осаждения Fe(II) и Fe(III) в подземных водах, загрязненных стоками химической промышленности (рис. 19), можно считать, что гидролиз свободных и комплексных ионов железа заканчивается образованием коллоидной гидроокиси. В равновесии с осадком находятся следующие формы железа(III):



Рассчитанные величины активностей соответствующих ионов и электронейтрального комплекса $Fe(OH)_{3(s)}^0$ приведены в табл. 17. Расчетные данные свидетельствуют о том, что минимальная сум-

? Величина pK_{s3} рассчитана по значениям pK_{s0} и $p\beta_3$ комплекса $[Fe(OH)]^0_3$; величина pK_{s22} получена исходя из величин pK_{s0} , pK_{s1} и pK^Y комплекса $Fe_2(OH)_{2+}^{4+}$ (см. табл. 5).

Рис. 18. Eh-рН-границы формирования загрязненных подземных вод

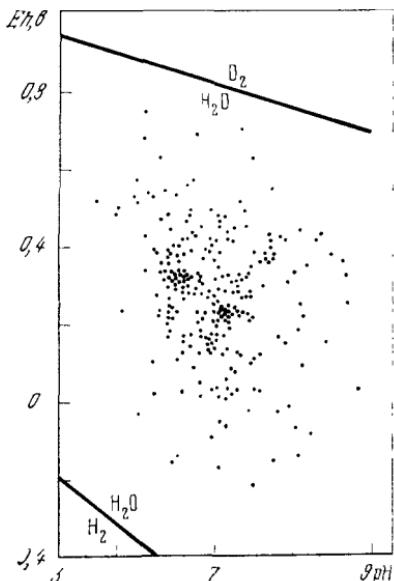
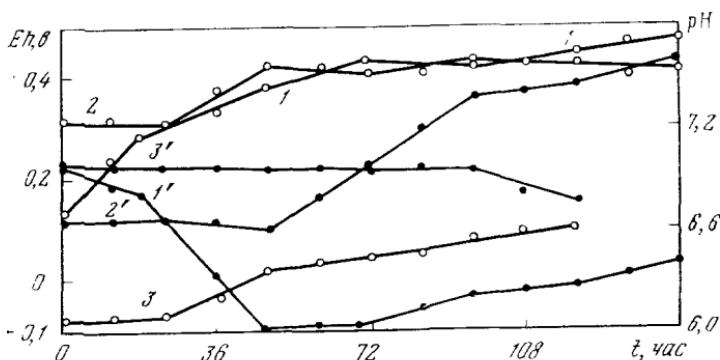


Рис. 19. Кинетика изменения Eh (1—3) и pH (1'—3') в процессе осаждения Fe(OH)_3 в загрязненных аллювиальных водах

1, 1' — сульфатная кальциевая вода; $\mu = 0,044$; Fe(III) 14,04 мг/л; Fe(II) 13,00 мг/л; 2, 2' — гидрокарбонатно-сульфатная кальциево-магниевая вода; $\mu = 0,008$; Fe(III) 1,4 мг/л; Fe(II) 1,8 мг/л; 3, 3' — сульфатно-гидрокарбонатная кальциево-магниевая вода; $\mu = 0,095$; Fe(III) 140,0 мг/л; Fe(II) 200,0 мг/л



марная активность железа(III) в водах с $\text{pH} \leq 6,0$ исключительно низка, $2,9 \cdot 10^{-7}$ моль/л. В связи с этим устойчивость выпавшей в осадок гидроокиси в значительной мере будут определять ионы железа(II). Для сравнения в табл. 17 приведены активности миграционных форм железа(III) при $\text{pH} 3,0$.

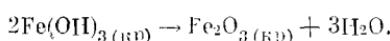
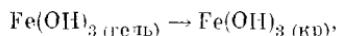
В водах с $\text{pH} < 6,0$ концентрация ионов Fe^{2+} контролируется реакцией 2 табл. 16. В загрязненных подземных водах при полном отсутствии растворенного кислорода или низком его содержании и высокой концентрации органических соединений возможно образование гидроокиси железа(II) в результате гидролиза ионов Fe^{2+} (реакция 2, табл. 16). Однако как метастабильное соединение Fe(OH)_2 при $\text{pH} > 6,0$ переходит в Fe(OH)_3 (реакция 3, табл. 16). При низком содержании органических веществ, наличии

Таблица 17. Активности (моль/л) свободного иона и гидроксокомплексов железа(III) в условиях осаждения $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в водах с различным pH

pH	Fe^{2+}	FeOH^{2+}	Fe(OH)_2^+	Fe(OH)_3^0	$\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{1-}$
3,0	$3,462 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$3,984 \cdot 10^{-6}$	$2,884 \cdot 10^{-7}$	$1,148 \cdot 10^{-6}$
6,0	$3,162 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-11}$	$3,984 \cdot 10^{-9}$	$2,884 \cdot 10^{-7}$	$1,148 \cdot 10^{-11}$
7,0	$3,462 \cdot 10^{-17}$	$2 \cdot 10^{-12}$	$3,984 \cdot 10^{-11}$	$2,884 \cdot 10^{-7}$	$1,148 \cdot 10^{-22}$
8,0	$3,462 \cdot 10^{-20}$	$2 \cdot 10^{-14}$	$3,984 \cdot 10^{-11}$	$2,884 \cdot 10^{-7}$	$1,148 \cdot 10^{-26}$
8,5	$1 \cdot 10^{-21}$	$2 \cdot 10^{-15}$	$1,259 \cdot 10^{-11}$	$2,884 \cdot 10^{-7}$	$1,148 \cdot 10^{-21}$

растворенного кислорода в водах соотношение ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} регулируется реакцией аутоокисления Fe^{2+} и реакцией 1 (см. табл. 16).

В низкотемпературных условиях формирования загрязненных подземных вод ($< 50^\circ \text{C}$) гидроокись железа в свою очередь является метастабильным соединением. Известно, что в процессе кристаллизации при низких температурах она может трансформироваться в такие устойчивые соединения, как гематит Fe_2O_3 и магнетит Fe_3O_4 (Гаррелс, Крайст, 1968; Стащук, 1968). Анализ относительной устойчивости $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Fe_2O_3 и Fe_3O_4 по уравнениям 3—7 и 11, 12 (см. табл. 16) показывает, что в рассматриваемом диапазоне pH и Eh загрязненных вод стабильным соединением можно считать лишь гематит (рис. 20). Остальные соединения метастабильны. Таким образом, конечной стадией трансформации гидроокиси железа в загрязненных подземных водах будет образование гематита:



Тем не менее следует отметить, что использованные термодинамические критерии оценки стабильности твердых фаз полностью справедливы для вод относительно постоянного состава при существовании равновесия между жидкой и твердой фазами. В неравновесных условиях кинетический фактор, безусловно, будет оказывать влияние на состав осадка. Вполне естественно, что чем больше система не придет к термодинамическому равновесию, тем большее вероятность накопления в осадке метастабильных соединений. В связи с этим можно полагать, что в условиях загрязнения подземных вод стоками переменного состава при осаждении железа в водоносном горизонте осадок будет представлен его гидроокисью. Изменение химического состава сточных вод наиболее часто происходит при смене технологии производства или варьировании соотношения объемов стоков различных предприятий в случаях загрязнения так называемыми смешанными сточными

водами. На состав осадка существенное влияние оказывает различие скоростей образования отдельных твердых фаз.

Рассмотренные выше положения в определенной мере были подтверждены результатами исследований кинетики осаждения железа (II, III) в загрязненных аллювиальных водах. Аллювиальные воды относились к следующим типам: сульфатные кальциевые с $\mu = 0,024 \div 0,1$, сульфатно-гидрокарбонатная кальциево-магниевая с $\mu = 0,095$ и гидрокарбонатно-сульфатные кальциевые с $\mu = 0,006 \div 0,008$. Начальные суммарные концентрации Fe(II) и Fe(III) соответственно составляли (в мг/л) 140,0, 14,0, 1,4, 0,11 и 200,0, 13,0, 1,8, 0,08.

Основная часть железа входила в состав сульфатных и органических комплексов.

Эксперименты проводились в статических условиях при $t = 23^\circ\text{C}$, воздушная среда была насыщена водяным паром. Концентрацию Fe(II) и Fe(III) в жидкой фазе определяли методом с аа'-диизопиридилином, который при создании буферной среды сразу же прекращал реакции с участием Fe(II). Результаты отдельных экспериментов представлены графически на рис. 19.

Проведенные эксперименты позволили установить следующие особенности. В процессе осаждения железа pH вод менялся в пределах 5,98–7,95, $Eh = (-0,07) \div (+0,56)$ в. В указанном интервале Eh повсеместно наблюдалось осаждение гидроокиси железа, о чем свидетельствовал бурый цвет коллоидного осадка. Образование осадка гидроокиси железа было подтверждено данными химического анализа. Образование гидроокиси происходило в результате гидролиза свободных ионов и комплексов железа(III).

Осаждение протекало сопряженно с окислением свободных ионов и комплексов железа(II) растворенным кислородом и имеющимися в водах окислителями. Окисление железа(II) фиксировалось по двум показателям — при низких суммарных концентрациях (до 3,2 мг/л) — по увеличению содержания железа(III) по отношению к его начальной концентрации; при большом суммарном содержании — по более медленному снижению концентрации железа(III) по сравнению с уменьшением концентрации железа(II). Обработка полученных результатов показала, что кинетика окисления описывается кинетическим уравнением ре-

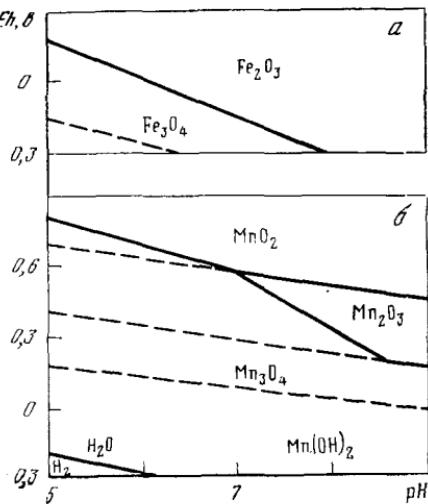


Рис. 20. Поля устойчивости кристаллических соединений железа (а) и марганца (б) при $t = 25^\circ\text{C}$ и 1 атм общего давления (пунктир — метастабильные границы)

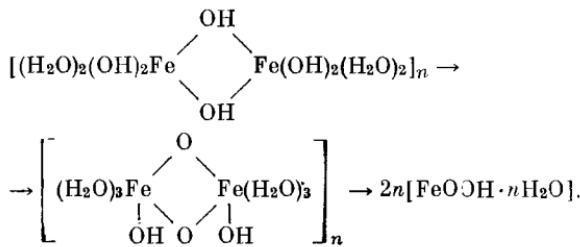
акции первого порядка (по отношению к железу(II)). Константа скорости реакции составила $k' = 0,423 \pm 0,07$ час⁻¹.

Полное осаждение железа(II, III) проходило за следующие промежутки времени. Для вод с суммарным исходным содержанием железа $< 0,2$ мг/л за 40–48 час, $0,2$ – $3,2$ мг/л за 48–93 час, $3,2$ – $27,0$ мг/л за 93–150 час и $27,0$ – $340,0$ мг/л за 150–370 час (см. рис. 19). Процесс осаждения с достаточной точностью описывается уравнением:

$$c = (c_0 + k' c'_0 t) \exp(-\kappa t), \quad (46)$$

где c — суммарное содержание железа в водах на момент времени t ; c_0 и c'_0 — исходные концентрации соответственно железа(III) и железа(II) в водах; k' — константа скорости осаждения. Для исследованных вод последняя оказалась равной 0,15 час⁻¹.

Экспериментальные работы И. А. Рыжак и др. (1969) по изучению генезиса гидроокиси и окиси железа(III) позволяют сопоставить скорости образования коллоидной Fe(OH)_3 и кристаллического гематита. Гидроокись железа осаждали NaOH из растворов FeCl_3 при $\text{pH} 4, 8, 12, 14$ и температуре 80 и 20° С. Как показали эксперименты, процесс кристаллизации гидроокиси начинается с момента коагуляции геля. По данным рентгеноструктурного анализа уже через 10 мин после осаждения гидроокиси она имела признаки слабоокристаллизованной формы. Образование гематита протекало через следующие промежуточные стадии: 1) формирование слабоокристаллизованной фазы $\alpha\text{-FeOOH} + \gamma\text{-FeOOH}$; 2) формирование кристаллической фазы того же состава. Таким образом, кристаллизация коллоидных мицелл гидроокиси железа идет через выделение отдельных молекул $\text{FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Буянов, Криворучко, Рыжак, 1972):



Скорость кристаллизации мицелл в водной среде зависит главным образом от pH и температуры. Превращение гидроокиси в хорошо окристаллизованный гематит в указанных выше экспериментах И. А. Рыжак проходило при $t = 80^\circ \text{C}$ за 192 дня при $\text{pH} 4$ и 8 и за 24 дня при $\text{pH} 12$. Необходимо отметить, что в этом случае кристаллизация гидроокиси ограничивалась лишь первой промежуточной стадией. Образование гематита в низкотемпературных условиях не было установлено даже в течение ~ 550 суток. При температуре 20° С была достигнута лишь вторая промежу-

точная стадия — образование гетита. В водной среде с pH 4, 8, 12 период кристаллизации гетита соответственно составил 552, 240 и 264 дня. Соотношение скоростей прохождения отдельных стадий выглядит следующим образом. При $t = 80^\circ\text{C}$ pH 4, 8 первая промежуточная стадия завершается через 48 суток, при pH 12 — через 3 суток; конечная стадия заканчивается через 144 и 21 сутки соответственно. При $t = 20^\circ\text{C}$ период первой промежуточной стадии составил 24, 168 и 24 суток, второй промежуточной стадии — 528, 72 и 240 суток. Принимая во внимание известный в физической химии принцип Вант-Гоффа и приведенные результаты, в первом приближении можно предположить, что стадия образования гематита при температуре 20°C будет достигнута примерно через 3—5 лет с момента осаждения гидроокиси.

Сопоставление скоростей осаждения и кристаллизации $\text{Fe}(\text{OH})_3$, скоростей формирования ареалов загрязнения подземных вод позволяет с определенной степенью достоверности утверждать, что в условиях незначительного влияния гидродисперсии и при относительно постоянном составе стоков в загрязненном водоносном горизонте должны сложиться условия, близкие к условиям термодинамического равновесия. При высокой микро- и макро-неоднородности водоносных пород, когда роль гидродисперсии существенна, равновесные условия могут сформироваться лишь вне зоны рассеяния. При существовании ареалов загрязнения подземных вод с температурой $7-10^\circ\text{C}$ более 8—10 лет в зоне осаждения железа гематит будет сосуществовать с гетитом. При общем периоде загрязнения подземных вод менее 8—10 лет в зоне осаждения железа осадок в основном будет представлен слабоокристаллизованной гидроокисью и гетитом. В условиях значительной роли гидродисперсии, очевидно, будет наблюдаться преимущественное образование слабоокристаллизованной гидроокиси.

Изложенные материалы дают возможность сделать еще один важный вывод. В загрязненных подземных водах миграция железа осуществляется главным образом в виде золя гидроокиси, комплексов с органическими и неорганическими лигандами. Доля свободных ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} невелика.

Марганец. В настоящее время установлено, что в зависимости от Eh и pH среды осаждение марганца может сопровождаться образованием $\text{Mn}(\text{OH})_2$, MnO_2 и $\text{Mn}(\text{OH})_3$ (реакции 13—28, табл. 16). Сопоставление полей устойчивости каждой из перечисленных твердых фаз в координатах Eh —pH свидетельствует о том, что в преимущественно окислительной обстановке марганец в основном будет осаждаться в виде золя MnO_2 . При pH 6,0 и 8,5 область устойчивости MnO_2 соответствует $Eh > +0,42$ и $Eh > +0,27$ в. Гидроокись марганца устойчива при более низких величинах Eh . По отношению к ним $\text{Mn}(\text{OH})_3$ является неустойчивым соединением. Последняя обычно диспропорционирует на $\text{Mn}(\text{OH})_2$ и MnO_2 (Герни, 1968). Анализ следующих уравнений для иона Mn^{2+}

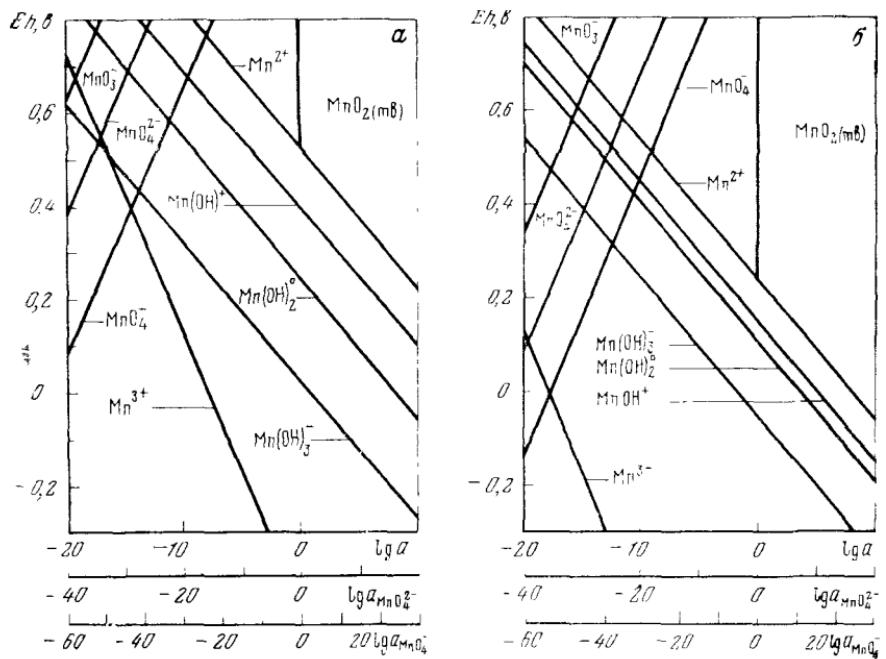
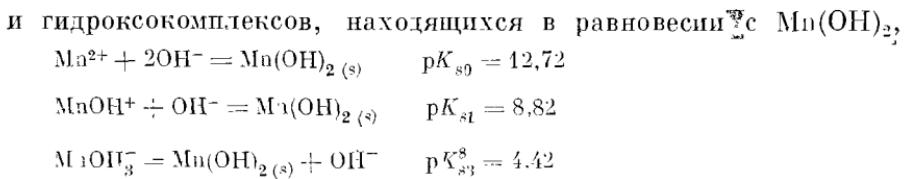


Рис. 21. Изменение активности свободных ионов и гидроксокомплексов марганца с изменением Eh при pH 6,0 (а) и 8,5 (б) ($t = 25^\circ C$, давление 1 атм.)



показывает, что при наблюдаемых максимальных суммарных концентрациях марганца в загрязненных подземных водах осаждение его в виде $Mn(OH)_2$ не имеет места. При pH 8,5 минимально возможная концентрация марганца, равновесного с $Mn(OH)_2$, в 10 и более раз превышает данные патурных наблюдений. Таким образом, по существу осаждение марганца в загрязненных подземных водах в соответствующих окислительно-восстановительных условиях происходит в виде MnO_2 .

При различных pH и Eh водных сред марганец образует свободные ионы Mn^{2+} , Mn^{3+} , MnO_4^- , MnO_4^{2-} , MnO_2 и комплексы $MnOH^+$, $Mn(OH)_2^0$, $Mn(OH)_2^-$, проявляя различную валентность. На рис. 21 графически изображено изменение активности перечисленных свободных ионов и комплексов с изменением Eh в водах с pH 6,0 и 8,5.

⁸ Значение pK_{s3} рассчитано по величинам pK_{s0} и $p\beta_3$ комплекса $Mn(OH)_3^-$.

Сопоставление рис. 18 и 21 свидетельствует о том, что в формирующихся в настоящее время загрязненных подземных водах активность ионов MnO_3^- , MnO_4^- , MnO_4^{2-} исключительно низка. В интервале $pH 6,0-8,5$ и $Eh = (-0,3) \div (-0,75)$ в их активность колеблется от 10^{-13} до 10^{-78} моль/л. В восстановительных условиях при $pH < 8,0$ повышается роль иона Mn^{3+} . При $pH 6,0$ заметные концентрации Mn^{3+} наблюдаются лишь при $Eh = (-0,1) \div (-0,3)$ в. В водах с $pH > 8,0$ активность Mn^{3+} незначительна. В основном же минимальная суммарная концентрация марганца в зоне осаждения MnO_2 будет контролироваться ионом Mn^{2+} и его гидроксокомплексами. Полное осаждение марганца в виде MnO_2 , когда суммарная его активность $\leq 10^{-6}$ моль/л, соответствует $Eh = +0,7$ в при $pH 6,0$ и $Eh = +0,4$ в при $pH 8,5$.

Скоагулировавший гель MnO_2 с течением времени подвергается кристаллизации. В процессе кристаллизации и сопряженных окислительно-восстановительных реакций (13, 25—28, табл. 16) возможно образование таких стабильных соединений, как пиролюзит MnO_2 , мanganит Mn_2O_3 , гаусманит Mn_3O_4 . Анализ полей устойчивости каждой из перечисленных твердых фаз показывает, что в загрязненных подземных водах при 1 атм общего давления стабильными фазами будут лишь пиролюзит и мanganит (см. рис. 20, б). Границей между жидкой и твердой фазами служит изолиния активности иона $Mn^{2+} 10^{-6}$ моль/л. Пиролюзит будет образовываться в водах с $pH 5,0-9,0$ при $Eh = (+0,45) \div (+0,8)$ в. Мanganит устойчив при $pH > 7,0$ и $Eh = (+0,18) \div (+0,58)$ в. Как и в случае железа, образование термодинамически устойчивых соединений возможно лишь в условиях незначительной роли гидродисперсии и относительно постоянного состава инфильтрующихся сточных вод. В первеновесных условиях формирования загрязненных подземных вод будет преобладать осаждение метастабильных соединений марганца.

Натурные наблюдения за формированием ареалов загрязнения подземных вод показывают, что весьма часто величина остаточной концентрации ионов, находящихся в равновесии с осадками труднорастворимых соединений, больше приведенных выше величин. Это объясняется тем, что часть свободных ионов входит в состав более устойчивых комплексов, чем комплексы, участвующие в образовании осадка. Для загрязненных подземных вод такими более устойчивыми комплексами являются металлоорганические комплексы, а также сульфатные, карбонатные и т. п. Случай содержания элементов сверх количеств, соответствующих произведениям растворимости соединений, отмечается и для природных подземных вод.

Фильтрация загрязненных подземных вод нередко сопровождается растворением соединений водоносных пород и ранее образовавшихся осадков (гидроокиси, окиси, основные соли и т. д.). Процессы растворения в загрязненных подземных водах изучены в основном качественно. Формирование состава агрессивных за-

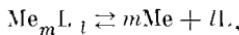
загрязненных вод должно привлечь самое пристальное внимание исследователей, так как имеет большое практическое значение.

Растворение ранее образовавшихся рассмотренных выше твердых фаз обычно происходит при изменении состава сточных вод и загрязненных атмосферных осадков, что часто связано с изменением технологии производства. Интенсивность растворения обусловливается следующими факторами: 1) химическим составом загрязненных подземных вод; 2) интенсивностью и направлением процессов комплексообразования; 3) природой соединений пород и осадков; 4) температурой подземных вод. В соответствии с натурными наблюдениями в первую очередь растворяются компоненты легкорастворимых соединений, а затем и труднорастворимых осадков. Изменение растворимости соединений определяется: 1) изменением структуры воды как растворителя при варьировании температуры; 2) образованием устойчивых комплексов каким-либо ионом соединения с ионами загрязненных подземных вод и 3) изменением ионной силы вод.

Влиянием изменения структуры воды объясняется обычное уменьшение растворимости соединений в воде с понижением температуры. Оно обусловливает снижение интенсивности процессов растворения по мере удаления загрязненного потока от источника загрязнения. С удалением от источников загрязнения температура загрязненных вод постепенно понижается, приближаясь к фоновым значениям.

В последнее время стали отмечаться факты повышенной растворяющей способности загрязненных подземных вод, которые нельзя объяснить только действием температурного фактора. Такое увеличение растворимости непосредственно указывает на известную роль процессов комплексообразования. В этом плане наибольший практический интерес представляет изменение растворимости труднорастворимых соединений в загрязненных водоносных горизонтах, так как оно связано с возможностью вторичного загрязнения подземных вод при смене технологий производства.

Растворимость S труднорастворимого соединения Me_mL_l , диссоциирующего в водах (валентности опущены)



при отсутствии комплексообразования равна:

$$S = K_{s0}^{1/(m+l)}. \quad (47)$$

где K_{s0} — произведение растворимости соединения Me_mL_l .

Если анион L' загрязненных вод образует комплекс с катионом Me , то растворимость соединения меняется:

$$S = (1/m) (a_{\text{Me}} + a_{\text{MeL}'_n} + a_{\text{MeL}'_{n-1}} + \dots), \quad (48)$$

где a_{Me} , $a_{\text{MeL}'_n}$, $a_{\text{MeL}'_{n-1}}$ — активности свободных ионов металла и

его комплексов с лигандом L' . Активность каждого комплекса можно выразить через суммарную константу его устойчивости β :

$$a_{\text{MeL}'_n} = \beta_n a_{\text{Me}} a_{L'}^n. \quad (49)$$

Тогда уравнение (48) принимает следующий вид при

$$a_{\text{Me}} = \frac{\pi K_{s0}^{1/m}}{m a_L^{l/m}}; \quad (50)$$

$$S = \frac{\pi K_{s0}^{1/m}}{m a_L^{l/m}} (1 + \beta_n a_{L'}^n + \beta_{n-1} a_{L'}^{n-1} + \dots). \quad (51)$$

Принимая $a_L = lS$ и $r = m/(m + l)$, уравнение (51) преобразуется следующим образом:

$$S = \frac{\pi K_{s0}^{r/m}}{m^r l^{r/l/m}} (1 + \beta_n a_{L'}^n + \beta_{n-1} a_{L'}^{n-1})^r. \quad (52)$$

Материалы, изложенные в разделе 2 главы II, показывают, что в загрязненных подземных водах геохимическую значимость имеют главным образом комплексы с числом лигандов 1 и 2. В связи с этим уравнение (52) упрощается:

$$S = \frac{\pi K_{s0}^{r/m}}{m^r l^{r/l/m}} (1 + \beta_1 a_{L'} + \beta_2 a_{L'}^2)^r, \quad (53)$$

Если с катионом твердой фазы образуют комплексы z анионов загрязненных подземных вод, растворимость осадка в этом случае будет равна:

$$S = \frac{\pi K_{s0}^{r/m}}{m^r l^{r/l/m}} \left[1 + \sum_{i=1}^{z=i} (\beta_1^i a_i + \beta_2^i a_i^2) \right]^r, \quad (54)$$

где β_1^i и β_2^i — суммарные константы устойчивости комплексов катиона Me с i -м анионом-лигандом; a_i — активность i -го аниона-лиганда.

Растворение труднопроявляемых соединений усиливается также, когда какой-либо катион загрязненных вод образует устойчивые комплексы с их анионом. В этих случаях растворимость соединения

$$S = (1/l) \{ a_L + n a_{NL_n} + (n - 1) a_{NL_{n-1}} + \dots \}, \quad (55)$$

где a_L , a_{NL_n} , $a_{NL_{n-1}}$ — активности аниона-лиганда L и его комплексов NL_n и NL_{n-1} с катионом N. Выразив активности комплексов через суммарные константы устойчивости и активности аниона-лиганда и иона-комплексообразователя

$$a_{NL_n} = \beta'_n a_N a_L^n, \quad (56)$$

$$a_{NL_{n-1}} = \beta'_{n-1} a_N a_L^{n-1}, \quad (57)$$

уравнение (55) можно преобразовать следующим образом:

$$S = (1/l) [a_L + n\beta'_n a_N a_L^n + (n-1)\beta'_{n-1} a_N a_L^{n-1} + \dots]. \quad (58)$$

Для загрязненных подземных вод, в условиях гидрохимической значимости комплексов с числом лигандов 1 и 2, уравнение (58) несколько упрощается:

$$S = (1/l) (a_L + \beta'_1 a_N a_L + 2\beta'_2 a_N a_L^2). \quad (59)$$

При

$$a_L = \frac{\pi K_{s0}^{1/l}}{m/l} / a_{Me}^{m/l} \quad (60)$$

и

$$a_{Me} = mS; \quad m/l = q \quad (61)$$

уравнение (59) приобретает следующий вид:

$$l = \frac{\pi K_{s0}^{1/l}}{m^q S^{(q+1)}} \left[1 + \beta'_1 a_N + 2\beta'_2 a_N \frac{\pi K_{s0}^{1/l}}{(mS)^q} \right]. \quad (62)$$

Дальнейшее упрощение уравнения (62) не рационально в связи с имеющимися в квадратных скобках членами, содержащими S . Для наиболее распространенных случаев $m = l = 1$ и $m = 1, l = 2$ решение его легко сводится к решению квадратного уравнения.

Если с анионом труднорастворимого соединения образуют устойчивые комплексные миграционные формы p катионов загрязненных вод, уравнение (62) приобретает более общий вид:

$$l = \frac{\pi K_{s0}^{1/l}}{m^q S^{(q+1)}} \left[1 + \sum_{p=1}^{p=j} \beta_1^j a_j + \sum_{p=1}^{p=j} 2\beta_2^j a_j \frac{\pi K_{s0}^{1/l}}{(mS)^q} \right], \quad (63)$$

где β_1^j и β_2^j — суммарные константы устойчивости комплексов с числом лигандов 1 и 2 j -го свободного (некомплексного) катиона вод; a — активность j -го свободного катиона.

Повышение растворимости труднорастворимых соединений в загрязненных водоносных горизонтах может происходить вследствие образования органических, сульфатных, карбонатных, хлоридных комплексов с катионами соединений. В то же время каждый свободный положительно заряженный ион, образующий более устойчивый комплекс с анионами труднорастворимых соединений, может также повысить их растворимость.

Расчеты, сделанные для загрязненных подземных вод с $\mu = 0,3$ и $0,05$ и содержанием SO_4^{2-} 1,0 и 5,0 г/л, когда сульфат-ион образует комплексы $CuSO_4^0$, $ZnSO_4^0$, $PbSO_4^0$, $Pb(SO_4)_2^{2-}$ и $NiSO_4^0$ с ионами Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} и Ni^{2+} соответствующих гидроокисей, позволяют оценить степень повышения их растворимости (табл. 18). Расчеты проводились по уравнению (53) при $p\beta$ соответственно равных $-2,37$, $-2,31$, $-2,62$, $-3,47$ и $-2,32$ (Bjerrum, Schwarzenbach, Sillen, 1958; Sillen, Martell, 1964).

Таблица 18. Суммарные активности свинца, цинка, меди и никеля в загрязненных подземных водах вследствие растворения их гидроокисей в процессе образования комплексов
 PbSO_4^0 , $\text{Pb}(\text{SO})_2^{2-}$, ZnSO_4^0 , CuSO_4^0 , NiSO_4^0

Гидроокись	Концентрация SO_4^{2-} , моль/л	$a \cdot 10^8$ (моль/л) при рН вод				
		6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
$\mu = 0,3$						
Pb(OH) ₂	5,0	—	1357,38	154,64	21,50	4,10
Zn(OH) ₂		—	—	—	3925,65	417,21
Cu(OH) ₂		—	8753,82	870,47	107,45	17,54
Ni(OH) ₂		—	—	—	3680,96	390,14
$\mu = 0,05$						
Pb(OH) ₂	1,0	3544,03	414,04	60,31	12,06	3,16
Zn(OH) ₂		—	—	—	1413,95	166,04
Cu(OH) ₂		—	3258,82	355,85	56,99	12,39
Ni(OH) ₂		—	—	—	1336,86	155,73

Сравнение данных табл. 14 и 18 показывает, что образование сульфатных комплексов с катионами гидроокисей повышает суммарное содержание свинца и меди в водах с pH 7,0–8,5 в 1,4–6,8 и 1,7–4,9 раза при $\mu = 0,3$; в 1,1–2,1 и 1,2–1,4 раза при $\mu = 0,05$ соответственно. При этом концентрация цинка и никеля в водах с pH < 8,0 возрастает в несколько десятков раз. При pH 8,0–8,5 суммарное содержание цинка увеличивается в 4–5,2 при $\mu = 0,3$ и в 1,7–2 раза при $\mu = 0,05$. Для никеля в данном интервале pH характерно возрастание суммарной концентрации в 4,2–5,1 раза ($\mu = 0,3$) и в 1,6–1,9 раза ($\mu = 0,05$).

Таким образом, образование сульфатных комплексов существенно повышает растворимость гидроокисей в загрязненных подземных водах.

Специальные исследования Р. М. Гаррелса, М. Е. Томпсона и Р. Сиверса (Garrels, Thompson, Siever, 1961) показали, что в раствор MgCl_2 , находящийся в контакте с кальцитом, переходит ионов Ca^{2+} больше, чем в обычную воду или раствор NaCl . Эти авторы установили, что переход в раствор ионов кальция связан с образованием электронейтральных комплексов MgCO_3 в процессе растворения кальцита. В составе указанных комплексов находилось до 75% ионов CO_3^{2-} . Отсюда следует, что в определенных условиях возможно некоторое пересыщение вод компонентами пород и осадков.

Что же касается влияния ионной силы вод на растворимость осадков, то следует сказать, что оно осуществляется посредством

изменения коэффициентов активности соответствующих свободных ионов и комплексов, участвующих в образовании твердой фазы.

Рассмотренные в настоящем разделе материалы показывают, что процессы осаждения—растворения играют большую роль в формировании химического состава загрязненных подземных вод. Они протекают сопряженно с другими физико-химическими процессами. Эффективность процессов осаждения в снижении концентрации загрязняющих компонентов определяется многими факторами. Осаждение ряда компонентов может уменьшить их содержание в водах до ПДК и менее. В то же время растворение соединений пород и осадков приводит к повышению концентраций отдельных компонентов, а в особых условиях способствует вторичному загрязнению подземных вод.

Глава V

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ МАССОПЕРЕНОСА В ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

Вопросы массопереноса в подземных водах в последние годы привлекают все возрастающее внимание гидрогеологов. Оно обусловлено развитием таких направлений, как изучение формирования химического состава природных и загрязненных подземных вод, гидрохимических методов поисков рудных месторождений, прогноз солевого состава вод при подтоплении промышленных предприятий и мелиорации сельскохозяйственных земель.

Теория массопереноса в условиях водоносного пласта развивается главным образом в работах С. П. Албула (1963); Р. И. Дубова (1964); Ф. М. Бочевера, А. Е. Орадовской (1972); В. М. Шестакова (1961, 1973); В. С. Голубева (Голубев, Гарибянц, 1968; Голубев, 1971); Н. Н. Веригина (1969); В. И. Лялько и др., (1970); С. И. Смирнова (1971) и др. При рассмотрении переноса вещества авторы в той или иной степени учитывали физико-химические процессы взаимодействия компонентов вод и пород. Однако, как показали исследования загрязнения подземных вод, при прогнозе распространения ингредиентов в водоносном пласте необходимо более полное использование последних достижений гидрохимии. Недооценка комплексообразования может привести к серьезному искажению результатов, если учесть, что до 40—60% суммарной концентрации компонентов природных и особенно загрязненных подземных вод могут составлять их комплексные неорганические и металлоорганические миграционные формы, не сорбируемые породами.

В настоящее время прогноз массопереноса в подземных водах, отражающий реальные условия пласта, невозможен без дифференцированного подхода. Такой подход предполагает рассмотрение переноса компонентов как перенос их миграционных форм, характеризующихся определенными особенностями и обуславливающих при прочих равных условиях направление и интенсивность физико-химических процессов в системе порода—вода. В этом смысле в данном разделе сделана первая попытка в указанном направлении.

Миграционные формы каждого компонента целесообразно разделить на две большие группы. I группу составляют положительно заряженные свободные ионы и комплексы. II группу — отри-

цательно заряженные свободные ионы и комплексы и электронейтральные комплексы. В качестве необходимого допущения прием, что комплексы компонента достаточно стабильны в данных условиях.

В общем виде перенос компонента в одномерном потоке при взаимодействии его с компонентами пород описывается уравнениями его баланса, кинетики и изотермы гетерогенных реакций:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + u \frac{\partial n}{\partial l} = D^* \frac{\partial^2 n}{\partial l^2}, \quad (64)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial l} + \frac{\partial q}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial l^2}, \quad (65)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \psi(c, q, K_i, u, D), \quad (66)$$

$$q = f(c). \quad (67)$$

В большинстве случаев при рассмотрении геохимической миграции необходимо решение уравнений (64) — (67) в явном виде для следующих начальных и граничных условий:

$$t = 0, \quad l > 0, \quad c = 0, \quad n = 0, \quad q = 0, \quad (68)$$

$$l = 0, \quad t \geq 0, \quad c = c_0, \quad n = n_0, \quad q = f(c), \quad (69)$$

$$l = \infty, \quad 0 \leq t \leq \infty, \quad c = 0, \quad n = 0, \quad q = 0. \quad (70)$$

В приведенных уравнениях и в начальных и граничных условиях n и c — концентрация компонента в составе миграционных форм, соответственно не участвующих и участвующих в гетерогенных реакциях; q — концентрация компонента, перешедшего в твердую фазу породы; c_0 и n_0 — исходные концентрации миграционных форм в воде; k_i — константы скоростей i -х гетерогенных реакций; u — скорость движения потока; l — координата длины потока; D^* — коэффициент конвективной диффузии; D — эффективный коэффициент конвективной диффузии, учитывающий все размывающие факторы (в том числе кинетические).

Задача массопереноса компонента в потоке распадается на три практически самостоятельных и в то же время взаимосвязанных фрагмента, решаемых для определенных краевых условий: 1) конвективно-диффузионный перенос, осложненный адсорбцией; 2) конвективно-диффузионный перенос, сопряженный с осаждением и 3) конвективно-диффузионный перенос, осложненный растворением компонентов пород.

1. Массоперенос в одномерном потоке

Аналитические решения уравнений (64) — (67) для начальных и граничных условий (68) — (70) получены указанными выше авторами главным образом для одномерного потока. Для оценки массопереноса в загрязненных подземных водах с учетом форм

миграции ингредиентов эти уравнения нами были трансформированы соответствующим образом с введением определенных допущений. Такого рода допущением является допущение, что реакции комплексообразования протекают мгновенно и что накопление в водах одних миграционных форм не смешает равновесия образования других. В действительности же лишь определенная часть реакций комплексообразования протекает с исключительно высокими скоростями, и смещение равновесий в той или иной степени затрагивает все миграционные формы компонентов. Однако без этих допущений аналитические решения дифференциальных уравнений массопереноса значительно усложняются.

Конвективно-диффузионный перенос, осложненный адсорбцией. Как отмечалось в главе III, адсорбционные процессы в основном играют важную роль в снижении концентрации загрязняющих микрокомпонентов, часто отличающихся высокой токсичностью. Приведенные выше материалы показали, что адсорбция их миграционных форм I группы характеризуется линейными изотермами. Для наиболее распространенных пород аллювиальных водоносных горизонтов — песков и супесей — можно с достаточной достоверностью принять, что скорость адсорбции будет лимитироваться скоростью диффузии иона к поверхности зерна через окружающую его пленку (внешнедиффузионный механизм). В целом перенос загрязняющих компонентов в составе миграционных форм I группы будет описываться уравнением их баланса, кинетики и изотермы адсорбции:

$$\frac{\partial c_I}{\partial t} + u \frac{\partial c_I}{\partial l} + \frac{\partial q_I}{\partial t} = D^* \frac{\partial^2 c_I}{\partial l^2}, \quad (71)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \beta_0 [c_{0I} - f(q_I)], \quad (72)$$

$$q_I = K c_I. \quad (73)$$

В приведенных уравнениях c_I — суммарная концентрация миграционных форм I группы данного загрязняющего компонента; q_I — суммарное количество миграционных форм I группы, адсорбированных породой; β_0 — константа скорости адсорбции; K — коэффициент адсорбции. Приведенная система уравнений (71) — (73) равносочна следующему уравнению:

$$(1 + K) \frac{\partial c_I}{\partial t} + u \frac{\partial c_I}{\partial l} = D^* \frac{\partial^2 c_I}{\partial l^2}. \quad (74)$$

Уравнение (74) имеет известное асимптотическое решение вида:

$$2c_I(l, t) = \operatorname{erfc} \left(\frac{l - ut/(K+1)}{2 \sqrt{Dt/(K+1)}} \right), \quad (75)$$

$$2q_I(l, t) = K (c_{0I} - c_I^\Phi) \operatorname{erfc} \left(\frac{l - ut/(K+1)}{2 \sqrt{Dt/(K+1)}} \right), \quad (76)$$

$$c_I = \frac{c_I - c_I^\Phi}{c_{0I} - c_I^\Phi}, \quad (77)$$

где c_1^Φ — суммарная концентрация миграционных форм I группы загрязняющего компонента в природных (фоновых) водах; c_{0I} — их концентрация в загрязненных водах под дном накопителя жидких отходов; erfc — обратный интеграл Гаусса.

Перенос того же загрязняющего компонента в составе миграционных форм II группы будет характеризоваться лишь уравнением (71), которое для тех же граничных условий имеет следующее выражение:

$$2\bar{n}_{II}(l, t) = \text{erfc} \left(\frac{l - ut}{2\sqrt{Dt}} \right), \quad (78)$$

$$\bar{n}_{II} = \frac{n_{II} - n_{II}^\Phi}{n_{0II} - n_{II}^\Phi}, \quad (79)$$

где n_{II} — суммарная концентрация миграционных форм II группы данного загрязняющего компонента; n_{II}^Φ , n_{0II} — концентрация их в водах природного фона и в сточных водах.

Уравнение миграции загрязняющего компонента в целом можно получить из уравнений (75) и (78), применив принцип автокорреляции:

$$2(c - c_1^\Phi)_{lt} = c_\Sigma \text{erfc} \left(\frac{l - ut/(K+1)}{2\sqrt{Dt/(K+1)}} \right) + n_\Sigma \text{erfc} \left(\frac{l - ut}{2\sqrt{Dt}} \right). \quad (80)$$

В этом уравнении c и c_1^Φ — суммарные концентрации загрязняющего компонента в загрязненных и фоновых водах соответственно: $c_\Sigma = c_{0I} - c_1^\Phi$ и $n_\Sigma = n_{0II} - n_{II}^\Phi$.

Размеры ареала загрязнения подземных вод определяются дальностью миграции ингредиента. Под дальностью миграции следует понимать расстояние (l_{max}), на котором минимальная концентрация ингредиента (c_{min}) еще определяется в водах методами химического анализа. Для условий

$$\bar{c}_I = \frac{c_{I min} - c_I^\Phi}{c_{0I} - c_I^\Phi}, \quad (81)$$

$$\bar{n}_{II} = \frac{n_{II min} - n_{II}^\Phi}{n_{0II} - n_{II}^\Phi} \quad (82)$$

уравнения (75) и (78) без большой ошибки могут быть трансформированы:

$$2\bar{c}_I(l, t) = \left[1 - \frac{l - ut/(K+1)}{\sqrt{\pi Dt/(K+1)}} \right], \quad (83)$$

$$2\bar{n}_{II}(l, t) = \left[1 - \left(\frac{l - ut}{\sqrt{\pi Dt}} \right) \right]. \quad (84)$$

Величина l_{max} легко находится из приведенных уравнений. Дальность распространения загрязнения будет обусловливаться

скоростью переноса компонента в составе миграционных форм II группы. Для них характерна наибольшая скорость миграции. Положение границы ареала загрязнения (l_a) на момент времени t определяется следующим уравнением:

$$l_a = ut + [1 - 2(n_{\min} + n_{0II}^\Phi)/n_\Sigma] \sqrt{\pi D^* t}, \quad (85)$$

где n_{\min} — минимальная концентрация компонента в составе миграционных форм II группы, определяемая методами количественного анализа.

Определенный интерес представляет также положение границы компонента в составе миграционных форм I группы (l_I). Ввиду того что скорость движения каждой из концентрационной точки в $(K+1)$ раз меньше скорости переноса миграционных форм II группы, эта граница будет существенно отставать:

$$l_I = \frac{ut}{K+1} + [1 - 2(c_{\min} + c_{0I}^\Phi)/c_\Sigma] \sqrt{\frac{\pi Dt}{K+1}}, \quad (86)$$

где c_{\min} — минимальная концентрация компонента в составе миграционных форм I группы, определяемая методами количественного анализа. Граница миграционных форм I группы будет отставать от границы ареала загрязнения на величину Δl , равную

$$\Delta l = \frac{utK}{K+1} + (\pi Dt)^{0.5} \{ [1 - 2(n_{\min} + n_{0II}^\Phi)/n_\Sigma] - (K+1)^{-0.5} [1 - 2(c_{\min} + c_{0I}^\Phi)/c_\Sigma] \}. \quad (87)$$

В этом уравнении для простоты принято $D^* = D$.

В пределах ареала загрязнения каждого компонента существуют две зоны. В первой зоне концентрация миграционных форм компонента изменяется от $c_{0I} - c_I^\Phi$ и $n_{0II} - n_{II}^\Phi$ до $c_{0I} - c_I^\Phi + c_{\min}$ и $n_{0II} - n_{II}^\Phi + n_{\min}$, во второй — концентрация их изменяется от $c_{0I} - c_I^\Phi + c_{\min}$ до $c_I^\Phi + c_{\min}$ и от $n_{0II} - n_{II}^\Phi + n_{\min}$ до $n_{II}^\Phi + n_{\min}$. Вторая зона по существу является зоной рассеяния. Рассеяние миграционных форм I группы происходит в результате действия гидродисперсии и кинетических факторов адсорбции. Рассеяние миграционных форм II группы имеет место лишь вследствие гидродисперсии. В связи с этим исходя из уравнений (75) и (78) длина зон рассеяния миграционных форм I группы L_I и миграционных форм II группы L_{II} будет равна:

$$L_I = 4z c_{\min} \sqrt{Dt/(K+1)}, \quad (88)$$

$$L_{II} = 4z n_{\min} \sqrt{D^* t}, \quad (89)$$

где z — аргумент интеграла Гаусса при $c = c_{\min}$ и $n = n_{\min}$ соответственно.

При прогнозе распространения загрязнения важное практическое значение приобретает вопрос о периоде времени (Δt),

в течение которого сорбционная способность определенной части водоносного пласта будет полностью исчерпана. Величина этого периода определяется сорбционной способностью породы, начальной концентрацией миграционных форм I группы компонента (c_{0I}), расходом потока загрязненных вод (Q) и величиной константы скорости адсорбции (β_0). Асимптотическое решение уравнения типа (71) было получено В. Л. Анохиным (1957). В несколько измененной форме оно имеет следующий вид:

$$\Delta t = \frac{\theta V}{Q} + \frac{\theta}{\beta_0} (1 + \ln Y), \quad (90)$$

$$\theta = \frac{q_{pI}}{c_{0I}}; \quad Y = \frac{c_I}{c_{0I}}, \quad (91)$$

где q_{pI} — концентрация миграционных форм I группы компонента в породе, равновесная концентрации c_{0I} (определяемой экспериментально); V — объем единицы сечения пласта длиной l .

Миграция, осложненная осаждением и растворением загрязняющих компонентов. Перенос загрязняющего компонента, сопровождающийся осаждением труднорастворимого соединения, описывается двумя уравнениями баланса его миграционных форм, участвующих и неучаствующих в осаждении, и уравнением кинетики осаждения:

$$\frac{\partial c_{no}}{\partial t} + u \frac{\partial c_{no}}{\partial l} = D \frac{\partial^2 c_{no}}{\partial l^2}, \quad (92)$$

$$\frac{\partial c_{oc}}{\partial t} + u \frac{\partial c_{oc}}{\partial l} + \frac{\partial q}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_{oc}}{\partial l^2}, \quad (93)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k' c_{oc}, \quad (94)$$

где c_{no} и c_{oc} — концентрации миграционных форм компонента, не участвующих и участвующих в осаждении соответственно (см. главу IV); k' — константа скорости осаждения; q — количество компонента, перешедшего в твердую фазу.

Изменение содержания миграционных форм, не участвующих в осаждении, для начальных и граничных условий (68) — (70) происходит в потоке в соответствии с уравнением (64). Решение уравнений (93), (94) найдено лишь для $u = 0$, когда перенос вещества осуществляется под действием градиента концентрации. Концентрация миграционных форм компонента, имеющих прямое отношение к образованию труднорастворимого соединения, для начальных и граничных условий (68) — (70), описывается следующим уравнением:

$$c_{oc}(t) = c_{oc}^0 \left\{ \exp(-k't) \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{l}{\sqrt{2Dt}} \right) \right] + \right. \\ \left. + k't \int_0^1 \exp(-k'ty) \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{l}{2\sqrt{Dt}y} \right) \right] dy \right\}, \quad (95)$$

где c_{oc}^0 — исходная концентрация миграционных форм компонента, принимающих непосредственное участие в осаждении; $y = t - l/u$; D — коэффициент молекулярной диффузии.

Однако нередко роль гидродисперсии в миграции загрязняющих компонентов бывает незначительна. В этих случаях изменение содержания миграционных форм компонента, принимающих участие в образовании труднорастворимого соединения, характеризуется более упрощенным уравнением при $u = \text{const}$:

$$c_{oc}(l, t) = c_{oc}^0 \exp(-k'l/u) \quad \text{для } l < ut. \quad (96)$$

Содержание компонента в составе образующейся твердой фазы в единице объема пласта изменяется в соответствии с уравнением:

$$q = k'c_{oc}^0 \exp(k'l/u). \quad (97)$$

Общее количество компонента, выпавшего в осадок на участке $l_1 - l_2$ водоносного пласта мощностью m за период времени t_1 , будет равно:

$$Q = m \int_{l_1}^{l_2} q dl = mu c_{oc}^0 t \left[\exp\left(-\frac{k'l_1}{u}\right) - \exp\left(-\frac{k'l_2}{u}\right) \right]. \quad (98)$$

Растворение труднорастворимых соединений пород является процессом, противоположным осаждению. Для него применимы приведенные выше уравнения с той лишь разницей, что перед каждым членом, включающим параметр k' , знак меняется на противоположный. В этом случае k' заменяется на k — константу скорости растворения.

Применение рассмотренных выше уравнений для прогнозирования переноса загрязняющих компонентов, максимально приближающегося к реальной обстановке, возможно лишь на основе выявления ведущих (ведущего) гидродинамических и физико-химических процессов. Оно осуществляется сопоставлением суммарного содержания миграционных форм I и II группы ингредиента по данным расчета комплексообразования на ЭВМ. Преобладание миграционных форм I группы в условиях, когда водонасыщенные породы обладают достаточной сорбционной способностью, указывает на большую роль адсорбции в миграции ингредиента. В случае превалирования миграционных форм II группы важное значение приобретают гидродинамические процессы, а при определенных условиях процессы осаждения—растворения.

Подобная оценка, хотя в известной мере и приближенно, возможна и до проведения специальных расчетов миграционных форм. При величине степени образования миграционных форм каждого ингредиента (отношение содержания данной миграционной формы к суммарному содержанию ингредиента) $\Sigma \alpha_i < 0,1$ решающее значение приобретают соединения I группы. В этом случае степень образования каждого комплекса II группы должна быть по

крайней мере меньше $0,1/i$, где i — число комплексов II группы данного металла-комплексообразователя. Для комплекса II группы MA_2 справедливо

$$\left(x = \frac{0,1}{i} \right) > \frac{[\text{MA}_2]}{[\text{MA}] + [\text{MA}_2] + [\text{M}]} . \quad (99)$$

Вводя $\text{MA}_2 = K_2 [\text{MA}] [\text{A}]$ и $[\text{MA}] = K_1 [\text{M}] [\text{A}]$, преобразуем неравенство следующим образом:

$$\frac{0,1}{i} > \frac{K_1 K_2 [\text{A}]^2}{K_1 [\text{A}] + K_1 K_2 [\text{A}]^2 + 1} . \quad (100)$$

Здесь K_1 и K_2 — константы устойчивости соответственно первого и второго порядков. При логарифмировании обеих частей полученного выражения (при $\xi = K_1 [\text{A}] + 1$, $\zeta = 10i - 1$; $pK_1 = -\lg K_1$, $pK_2 = -\lg K_2$, $p\text{A} = -\lg \text{A}$, $p\xi = -\lg \xi$ и $p\zeta = -\lg \zeta$) оно приобретает вид:

$$pK_1 + pK_2 > p\xi - 2p\text{A} - p\zeta . \quad (101)$$

Для всех миграционных форм II группы данного компонента будет справедливо неравенство:

$$\sum_{i=1}^i (pK_{i,1} + pK_{i,2}) > \sum_{i=1}^i p\xi_i - \sum_{i=1}^i 2p\text{A}_i - \sum_{i=1}^i p\zeta_i . \quad (102)$$

Это неравенство является критерием значимости миграционных форм I группы ингредиента. При соблюдении неравенства особенности миграции компонента в водах будут определяться закономерностями переноса форм I группы. Поскольку в I группу входят формы, в той или иной степени сорбируемые породами, то в случаях соблюдения неравенства миграция компонента в потоке будет осложняться его адсорбцией.

Несоблюдение неравенства указывает на ведущую роль миграционных форм II группы, которые в большинстве своем индифферентны по отношению к водовмещающим породам. Тогда при отсутствии осаждения большое значение в переносе имеют гидродинамические процессы (микро- и макродисперсии). При этом необходимо также учитывать сорбционную способность пород и величины коэффициента адсорбции.

Результаты моделирования комплексообразования в водах позволяют уточнить роль конвективной диффузии и физико-химических процессов в переносе того или иного компонента.

Возможность осаждения компонентов оценивается путем сравнения предельных величин изменения концентраций и данных по растворимости, pH , Eh . При осаждении компонента в виде трудно-растворимых соединений их качественный состав определяется условиями существования фаз, что устанавливают методом сопоставлений произведений растворимости. Тенденция к раст-

ворению пород в основном определяется разностью $c_{\text{нас}}$ — c (где $c_{\text{нас}}$ — концентрация насыщения) данного компонента и общим содержанием его в породе.

Значение дифференцированного прогноза распространения загрязнения с учетом миграционных форм компонентов хорошо иллюстрируется следующим примером. В одном из промышленных районов нашей страны проводились исследования загрязнения аллювиальных вод медью. По данным химических анализов суммарная концентрация меди в загрязненных водах вблизи источника загрязнения составляла $3,0 \text{ мг/л}$. В результате специальных экспериментов была получена величина константы адсорбции меди среднезернистыми песками водоносного горизонта $K = 5,7$. Истинная скорость движения загрязненного потока составляла $0,3 \text{ м/сутки}$, а соответствующий коэффициент микродисперсии $D = 0,0012 \text{ м}^2/\text{сутки}$.

Проверка возможности осаждения меди путем расчетов произведений активности ионов и сопоставление их с величинами произведений растворимости ее соединений показала отсутствие осаждения. Тогда (при достаточно высоком коэффициенте адсорбции) был сделан вывод о ведущей роли адсорбции в миграционном процессе. В соответствии с предварительным прогнозом за тридцатилетний период работы накопителя граница ареала загрязнения вод должна была находиться на расстоянии около 400 м от накопителя. В то же время натурные наблюдения свидетельствовали о том, что указанная граница находится от него на расстоянии $\sim 3500 \text{ м}$. Сделанные расчеты концентраций миграционных форм показали, что $1,2 \text{ мг/л}$ меди мигрирует в составе миграционных форм I группы и $1,8 \text{ мг/л}$ — в составе миграционных форм II группы. Раздельный прогноз дальности переноса миграционных форм I и II групп подтвердил выводы, сделанные на основе режимных наблюдений. На расстоянии 400 м мигрировала медь в виде Cu^{2+} , CuOH^+ и CuCl^+ , которые активно сорбировались песками. Сульфатные и органические комплексы меди мигрировали как индифферентные компоненты и вызвали загрязнение вод на расстоянии $\sim 3500 \text{ м}$.

Приведенные аналитические решения дифференциальных уравнений переноса загрязняющих компонентов рассчитаны на постоянные значения гидродинамических и физико-химических параметров системы порода—вода. В естественных условиях фильтрационные и физико-химические свойства пород водоносных горизонтов довольно часто меняются. Учет переменных значений параметров массопереноса возможен лишь при математическом моделировании. Несмотря на широкое применение в гидрогеологии методов математического моделирования для решения гидродинамических задач моделирование массопереноса в водах существенно не продвинулось далее методов физического моделирования. Сравнительно недавно первые попытки моделирования переноса вещества на ЭВМ были сделаны Н. И. Лапшиным (1969),

В. И. Лялько, В. Г. Ткаченко, Ю. Ф. Филипповым (1970) и позднее В. К. Рудаковым и Е. С. Заикиной (1972).

Современная гидрогоеомия требует не только решения вопроса о переносе суммы веществ, что было основной целью упомянутого моделирования, но и каждого компонента в отдельности на основе обязательного учета его природы и особенностей физико-химической обстановки миграции. В связи с этим вопросы математического моделирования массопереноса требуют дальнейшего развития, и прежде всего в плане общей постановки задачи, ее математического описания, выбора математического решения (арифметизация задачи), приемлемого при использовании ЭВМ.

Постановка задачи должна начинаться с определения основных гидродинамических и физико-химических процессов, проведения соответствующих дифференциальных уравнений массопереноса в конечно-разностную форму с использованием критерия подобия (Карплюс, 1962).

Высокие скорости адсорбционных процессов в водоносном пласте позволяют при их математическом моделировании принять допущение о быстром установлении адсорбционного равновесия (почти мгновенном).

Тогда для перевода уравнений (64) — (65) в критериальную форму введем следующие критерии подобия:

$$\bar{c} = c_I/c_{0I}; \quad \bar{n} = n_{II}/n_{0II}; \quad \sigma = (1 + K);$$

$$\tau = tl_0/u; \quad \bar{l} = l/l_0; \quad F_o = D/u l_0$$

После соответствующих преобразований уравнения (64) — (65) сводятся к системе из двух уравнений:

$$\frac{\partial \bar{n}}{\partial \tau} + \frac{\partial \bar{n}}{\partial \bar{l}} = F_o \frac{\partial^2 \bar{n}}{\partial \bar{l}^2}, \quad (103)$$

$$\sigma \frac{\partial \bar{c}}{\partial \tau} + \frac{\partial \bar{c}}{\partial \bar{l}} = F_o \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial \bar{l}^2}, \quad (104)$$

где l_0 — размер пласта. Уравнения (103) и (104) в конечно-разностной форме

$$\frac{\bar{n}_{i+1}^{t+1} - \bar{n}_i^t}{\Delta \tau} + \frac{\bar{n}_i^{t+1} - \bar{n}_i^t}{\Delta l} = F_o \frac{\bar{n}_{i+1}^{t+1} - 2\bar{n}_i^{t+1} + \bar{n}_{i-1}^{t+1}}{(\Delta l)^2}, \quad (105)$$

$$\sigma \frac{\bar{c}_i^{t+1} - \bar{c}_i^t}{\Delta \tau} + \frac{\bar{c}_i^{t+1} - \bar{c}_i^t}{\Delta l} = F_o \frac{\bar{c}_{i+1}^{t+1} - 2\bar{c}_i^{t+1} + \bar{c}_{i-1}^{t+1}}{(\Delta l)^2} \quad (106)$$

могут быть решены на ЭВМ. Суммарная концентрация компонента в каждой точке потока будет равна $n_i + c_i$.

Дифференциальные уравнения (92) — (94), описывающие перенос загрязняющих компонентов, сопровождающийся осаждением, значительно упрощаются при введении критерия подобия $\sigma = k' l_0 / u$, $\bar{N} = c_{no}/c_{no}^0$; $\bar{c} = c_{oc}/c_{oc}^0$, где c_{no}^0 и c_{oc}^0 — исходные сум-

марные концентрации неучаствующих и участвующих в осаждении миграционных форм соответственно:

$$\frac{\partial \bar{N}}{\partial \tau} + \frac{\partial \bar{N}}{\partial l} = F_o \frac{\partial^2 \bar{N}}{\partial l^2}, \quad (107)$$

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial \tau} + \frac{\partial \bar{c}}{\partial l} + \sigma \bar{c} = F_o \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial l^2}. \quad (108)$$

Конечно-разностная аппроксимация уравнений (107) и (108) приводит к выражениям:

$$\frac{\bar{N}_i^{t+1} - \bar{N}_i^t}{\Delta \tau} + \frac{\bar{N}_i^{t+1} - \bar{N}_i^t}{\Delta l} = F_o \frac{\bar{N}_{i+1}^{t+1} - 2\bar{N}_i^{t+1} + \bar{N}_{i-1}^{t+1}}{(\Delta l)^2}, \quad (109)$$

$$\frac{\bar{c}_i^{t+1} - \bar{c}_i^t}{\Delta \tau} + \frac{\bar{c}_i^{t+1} - \bar{c}_i^t}{\Delta l} + \sigma \bar{c}_i^t = F_o \frac{\bar{c}_{i+1}^{t+1} - 2\bar{c}_i^{t+1} + \bar{c}_{i-1}^{t+1}}{(\Delta l)^2}. \quad (110)$$

Уравнения (107) — (110) применимы и для моделирования массопереноса, осложненного растворением труднорастворимых соединений пород, причем знак перед членом $\sigma \bar{c}$ меняется на противоположный.

Для прогноза переноса компонентов в загрязненных подземных водах представляет интерес решение приведенных выше уравнений массопереноса для следующих начальных и граничных условий:

$$\begin{aligned} \tau = 0 & \quad l > 0 \quad \bar{c} = 0 \quad \bar{n} = 0 \\ \tau \geq 0 & \left\{ \begin{array}{lll} l = 0 & \bar{c} = 1 & \bar{n} = 1 \\ l = 1 & \bar{c} = 0 & \bar{n} = 1 \\ & \bar{c} = \bar{c}_\Phi = \frac{c_\Phi}{c_0}; \quad \bar{n} = \bar{n}_\Phi = \frac{n_\Phi}{n_0}. \end{array} \right. \end{aligned} \quad (111)$$

Для осуществления этих решений перспективно не только использование АВМ, но и ЭВМ, что в большей мере сокращает затраты времени (Лапшин, 1969; Рудаков, Заикина, 1972).

При моделировании массопереноса на АВМ изменение концентрации компонента в потоке задается изменением электрического потенциала $\Delta \mathcal{V}$, а изменение его расхода — изменением силы тока \mathcal{I} . Взаимосвязь параметров переноса вещества с характеристиками электрической модели осуществляется через масштабные коэффициенты: линейный масштаб $\alpha_l = \Delta l / l_m$, временной масштаб $\alpha_t = \Delta t / t_m$, масштаб проводимости $\alpha_F = F o p$, концентрационный масштаб $\alpha_c = \Delta c / \Delta \mathcal{V}$ и $\alpha_n = \Delta n / \Delta \mathcal{V}$, масштаб расхода компонента в потоке $\alpha_Q = \bar{Q} / \mathcal{I}$ (здесь l_m — длина линии тока; p — удельное сопротивление материала модели). Изменение по длине потока параметров гетерогенных реакций K , k , k' моделируется заданием условий третьего рода, линейно связывающих количество компонентов, перешедших в породу, с их концентрацией в воде.

Моделирование массопереноса в подземных водах делится на три самостоятельных этапа — моделирование гидродинамических условий пласта, моделирование комплексообразования, методика которого изложена в разделе 1 главы II, и моделирование собственно массопереноса. Последней из трех стадий предшествует детальная предварительная подготовка, основная цель которой сводится к выявлению ведущего (ведущих) в данных условиях физико-химических процессов массопереноса и получению количественных характеристик их параметров. Определение зависимости физико-химических процессов массопереноса в загрязненных подземных водах проводится так же, как и при использовании аналитических решений.

Как отмечалось выше, современное математическое моделирование массопереноса в водах переживает период первоначального становления. Малое количество работ объясняется не только начальной стадией разработки теоретических вопросов, но и явно недостаточными данными по основным параметрам физико-химических процессов. Не случайно, что большинство известных в настоящее время работ по переносу вещества дает решение для нулевых значений физико-химических параметров. В связи с этим следует особо подчеркнуть, что дальнейшее развитие математического моделирования массопереноса в значительной мере будет зависеть от накопления материалов по количественной оценке указанных параметров для широкого набора компонентов вод и наиболее распространенных водонасыщенных пород.

2. Методы определения основных параметров массопереноса в загрязненных подземных водах

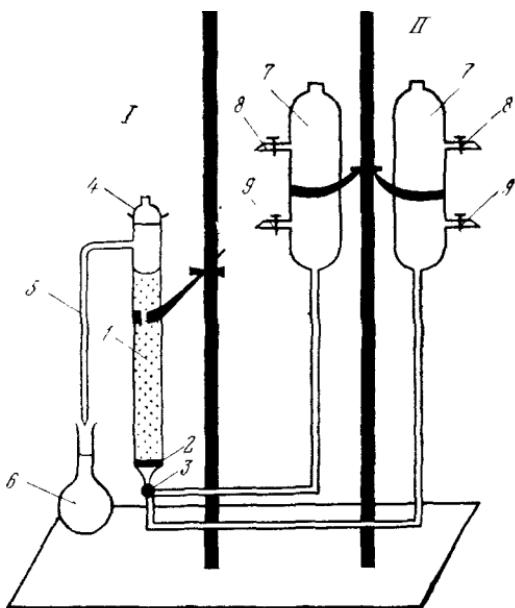
Для физико-химических и гидродинамических процессов массопереноса в загрязненных подземных водах, рассмотренных выше, основными параметрами будут коэффициент адсорбции, константа скорости осаждения (выщелачивания), коэффициент микродисперсии. В настоящее время методы их определения в той или иной степени разработаны, но в гидрохимических исследованиях применяются крайне редко. Нами сделана первая попытка развить их в направлении установления прямой связи указанных параметров с формами миграции загрязняющих компонентов. Это поможет в значительной мере уточнить прогноз загрязнения.

Коэффициент адсорбции K (безразмерная величина) определяют для загрязняющих микрокомпонентов в условиях, когда породы зоны аэрации и водоносного комплекса представлены суглинками, супесями, мелко- и среднезернистыми песками, галечниками с заполнителем (глинистым, суглинистым, супесчаным, песчаным). Количество заполнителя в галечниках должно быть не менее 25% с сорбционной способностью не менее 0,01 мг-экв/г.

Рис. 22. Прибор для экспериментальных исследований адсорбции, растворения соединений в породах и микродисперсии

I — фильтрационная часть: 1 — сборная фильтрационная колонка из плексигласа или стекла марки «Пирекс» или «Дружная горка»; 2 — пластинка из перристого стекла № 1; 3 — трехходовой кран для попаременной подачи растворов-аналогов (дистиллированной воды); 4 — пришлифованная крышка с отверстием; 5 — отвод для отбора фильтрата; 6 — приемник (мерная колба)

II — устройство для регулирования скорости фильтрации растворов-аналогов (дистиллированной воды): 7 — емкости с растворами (водой); 8 — сброс избыточного количества раствора (воды); 9 — подача раствора (воды)



Коэффициент адсорбции определяется в лабораторных условиях динамическим методом, который основан на том, что концентрационная точка $0,5 c_0$ движется в потоке с постоянной скоростью, равной

$$u = u_0/(1 + K), \quad (112)$$

где u_0 — истинная скорость движения потока. Эксперименты с суглинками, супесями и песками проводятся на приборе, изображенном на рис. 22. Прибор состоит из фильтрационной части I, в которую помещают образцы пород, и устройства II для попаременной подачи растворов двух видов с постоянной скоростью и трехходового крана 3 для регулирования подачи растворов.

Эксперименты с галечниками проводят в специальных лотках из оргстекла, состоящих из камеры верхнего бьефа с устройством для регулирования постоянного уровня, камеры для образца галечника и камеры нижнего бьефа с отводом для отбора образцов фильтрата.

Образцы перечисленных пород отбирают в процессе бурения ударно-канатным способом (без подлива воды) или из шурfov, если предполагается исследование пород зоны аэрации. Суглинки отбирают в соответствии с общепринятыми правилами отбора монолитов; сухие супеси и пески отбирают в полипропиленовые банки. При отборе образцов галечников не допускается потеря заполнителя. Образцы пород, отобранных в процессе бурения с промывкой,

кой, использоваться не могут, так как катионы промыльных вод смещают сорбционное равновесие естественных пород, а в отдельных случаях могут вызвать резкое изменение их суммарной поверхности, участвующей в адсорбции.

Образцы пород должны быть охарактеризованы данными состава воднорастворимых солей, состава обменных катионов и сорбционной способности. Обязательно определяют фоновое содержание исследуемого компонента в составе воднорастворимых солей и в адсорбированном породой состоянии.

В экспериментах используют раствор основного электролита сточных вод (раствор I) и тот же раствор, но содержащий исследуемый загрязняющий микрокомпонент (раствор II). Оба раствора готовят из солей квалификации «х. ч.» Если задачей исследований является определение K для прогноза метаморфизации сточных вод при их фильтрации через зону аэрации, концентрация компонентов в обоих растворах должна быть равна их содержанию в сточных водах. Если необходимо получить значение K для пород водоносного горизонта, концентрация каждого компонента (c) должна соответствовать следующему равенству:

$$c = \frac{c_0 Q_{\text{инф}} + c_{\Phi} Q_e}{Q_c}, \quad (113)$$

где c_0 и c_{Φ} — содержание компонента в сточных и фоновых подземных водах района; $Q_{\text{инф}}$ — расход сточных вод, инфильтрующихся через зону аэрации; Q_e — расход потока природных подземных вод; Q_c — суммарный расход потока загрязненных подземных вод.

Таким образом, экспериментам по адсорбции загрязняющих компонентов должны предшествовать исследования природных подземных вод и стоков в районах существующего их загрязнения, анализ исходных данных для проектируемых накопителей стоков, анализ работы существующих накопителей.

Отобранный образец породы помещают в колонку I. Если в качестве образца использован монолит, пространство между монолитом и стенками колонны заливают парафином квалификации «х. ч.» во избежание утечки раствора. Образец нарушенного строения уплотняют с помощью вибратора. Образцы галечника помещают в соответствующую камеру лотка и также уплотняют. Использование колонок следующих размеров позволяет сократить время проведения экспериментов: для суглинков 7—10 см, для супесей 15—20 см, для песков 30—50 см при диаметре образца 5 см. Размеры образцов галечников в лотках целесообразно брать 30 × 80 × 100 см.

Для удаления из образца заполненного воздуха в колонку (снизу вверх) и лоток подается раствор I. С помощью специального устройства II устанавливают постоянную скорость фильтрации, равную таковой в натурных условиях. По объему раствора, израсходованного на фильтрацию до момента появления его на

верхней поверхности образца в колонке или в нижнем бьефе лотка (V_p), и объему, занимаемому образцом в приборе (V_n), определяют активную пористость породы (n_0):

$$n_0 = V_n/V_p. \quad (114)$$

После стабилизации фильтрационного потока отключают со- суд с раствором I и начинают фильтрацию основного раствора. В процессе фильтрации отбирают пробы фильтрата равными объемами по 25 (50) мл. В каждой пробе определяют содержание загрязняющего микрокомпонента. Фильтрацию прекращают, когда концентрация исследуемого компонента в последних порциях фильтрата станет равной $0,95 c'_0$. По данным определения концентрации компонента строится график зависимости $c = c/\bar{c} = f(t)$, который описывается уравнением (80). По величине \bar{c} для каждой точки графика рассчитывается приведенная концентрация миграционных форм I группы микрокомпонента \bar{c}_1 . В зависимости от состава исходных растворов возможны два варианта расчетов. Первый вариант охватывает случаи, когда макрокатион не образует комплексов с анионом-лигандом. Это относится в первую очередь к растворам хлоридов. Второй вариант соответствует случаям образования комплексов макрокатионами.

По первому варианту концентрации миграционных форм I группы находят непосредственно по приведенным в разделе 3 главы II концентрационным полям устойчивости. Для этого рассчитывают ионную силу и растворов и коэффициенты активности свободных ионов и комплексов, используя уравнения (13) и (14) и уравнения табл. 2 (см. стр. 20). Концентрацию аниона-лиганда выражают через активность и находят показатель активности. На графике полей устойчивости миграционных форм данного компонента проводят вертикальную линию через точку на оси абсцисс, соответствующую значению показателя активности лиганда. По точкам пересечения прямой с границами полей определяют величины α для каждой миграционной формы I группы микрокомпонента. Далее по полученным значениям α рассчитывают концентрацию каждой миграционной формы, а затем и суммарную концентрацию миграционных форм I группы.

Второй вариант расчетов требует предварительной оценки величин α для всех миграционных форм компонентов раствора. Сначала приближенно определяют α по первому варианту. Если α какой-либо миграционной формы менее или равно 5%, ее концентрацией пренебрегают. Затем составляется система уравнений баланса компонентов и констант устойчивости комплексов, которые решаются относительно активности свободного иона лиганда. Обычно они приводятся к уравнениям 3—4 степени, решение которых возможно методом итераций. По найденной величине активности свободного иона-лиганды рассчитывают показатель активности, по которому определяют α всех миграционных форм по приведенным выше концентрационным полям устойчивости. От зна-

чений α переходят к концентрациям каждой миграционной формы компонентов, а затем и к суммарной концентрации миграционных форм I группы исследуемого микрокомпонента (c_1). По одному из двух вариантов рассчитывается также суммарное содержание миграционных форм I группы в исходном растворе (c_{01}).

По полученным величинам c_1 строят график, по которому находят время прохождения концентрации $c_1 = 0,5 c_{01}$ ($t_{0,5}$). Используя значение $t_{0,5}$, определяют константу адсорбции по уравнению

$$K = \frac{(v/n_0) t_{0,5}}{l_k} - 1, \quad (115)$$

где v — скорость фильтрации.

Константа скорости осаждения ингредиентов k' (размерность t^{-1}) определяется в случаях установленной химической «несовместимости» сточных и природных подземных вод. Для выявления возможности осаждения ингредиентов и химического состава осадка в случае его образования проводят предварительные исследования. В химические стаканы, содержащие определенные объемы фоновой воды или ее раствора-аналога, доливают такие (равные) объемы сточной воды или ее раствора-аналога, чтобы их соотношение было равно отношению расходов бытового потока и инфильтрационного потока сточных вод. При выпадении осадка его отделяют после установления равновесия. Сначала проводят полный химический анализ равновесного раствора, и по убыли концентраций компонентов определяют качественный и количественный состав осадка. Затем проводят полный химический анализ самого осадка. Расхождения между результатами анализа раствора и осадка не должны превышать 5% относительной ошибки.

Эксперименты по определению константы скорости осаждения целесообразно проводить с растворами-аналогами, содержащими фоновый электролит и компоненты осаждающегося соединения (или соединений). Составы растворов-аналогов регулируют так, чтобы каждый эксперимент соответствовал осаждению одного соединения. Использование сточных и природных подземных вод возможно, если полученные результаты будут обработаны на ЭВМ, так как в этом случае расчетная схема усложняется. Определение k' по результатам исследований статическим методом пока является наиболее простым по сравнению с динамическим. При проведении эксперимента в динамических условиях возникают нарушения постоянства скорости фильтрации из-за процессов колъматации. Кроме того, обработка полученных данных требует применения ЭВМ. Уравнение (96) можно использовать только при отсутствии микродисперсий, что требует проведения дополнительных экспериментов по определению коэффициента микродисперсии и расчета диапазона скоростей фильтрации, в пределах которого при данном l_k микродисперсия будет незначительной.

Статический метод основан на том, что изменение остаточной концентрации в растворе компонента, выпадающего в осадок в виде труднорастворимого соединения, происходит в соответствии с уравнением

$$c = c_{\text{но}} + c_{\text{ос}} \exp(-k't), \quad (116)$$

где $c_{\text{но}}$ и $c_{\text{ос}}$ — как и ранее, концентрация компонента в исходном растворе в составе комплексных миграционных форм, не участвующих в осаждении, и концентрация компонента в составе миграционных форм, образующих осадок. Сумма $c_{\text{но}}$ и $c_{\text{ос}}$ составляет общую начальную концентрацию компонента в растворе. Учитывая, что в образовании труднорастворимого соединения принимают участие, как правило, свободные ионы и соответствующие комплексы, уравнение (116) можно преобразовать следующим образом:

$$c = c_{\text{но}} + c_k (1 + K^y c_L) \exp(-k't). \quad (117)$$

где c_k — концентрация свободного катиона; c_L — концентрация свободного иона-лиганда; K^y — константа устойчивости комплекса. Уравнение (86) описывает случай образования одного труднорастворимого соединения, причем в растворе образуется единственный комплекс, соответствующий осадку. Примером такого случая может быть осаждение сульфата кальция, которому соответствует лишь комплекс CaSO_4^0 .

Если в растворе образуются промежуточные комплексы, то уравнение (117) принимает следующий вид:

$$c = c_{\text{но}} + \Gamma c_k \exp(-k't), \quad (118)$$

$$\Gamma = 1 + \beta_1 c_L + \beta_2 c_L^2 + \beta_3 c_L^3 + \beta_4 c_L^4, \quad (119)$$

где β_1 — β_4 — суммарные константы устойчивости комплексов с числом лигандов 1—4.

Зафиксировав концентрацию c в определенные моменты времени $t_1 - t_2 - t_3 \dots - t_n$, можно рассчитать значения k' . Для этого сначала по одному из двух вариантов, изложенных в разделе 2 главы V, находят концентрации свободных катионов и ионов лигандов, образующих осадки, и значения $c_{\text{но}}$, используя концентрационные поля устойчивости, рассчитанные с учетом процессов осаждения.

По полученным данным строят график зависимости $\ln \bar{c} = \ln [(c - c_{\text{но}})/(c_0 - c_{\text{но}})] = f(t)$, который имеет вид прямой. Константа скорости осаждения находится как тангенс угла наклона прямой к оси времени.

Константа скорости растворения (выщелачивания) k (размерность t^{-1}) определяется в условиях, когда породы зоны аэрации и водоносного комплекса представлены глинами, суглинками, супесями, песками с удельным объемным содержанием ис-

следуемого соединения в породе¹ (соли, гидроокиси и т. д.) не менее 0,2. В связи с этим прежде чем проводить эксперимент, необходимо определить содержание в породе подвижных соединений. Затем проводятся качественные исследования растворения (выщелачивания) компонентов пород сточными или загрязненными водами. Если изучают породы зоны аэрации, то навеску породы заливают некоторым объемом сточной воды и оставляют до установления равновесия. Равновесный раствор отделяют от породы и проводят химический анализ. Данные анализа сопоставляют с химическим составом сточных вод, что позволяет установить поступление определенных компонентов в раствор. Сопоставление сначала целесообразнее проводить по анионному составу, так как увеличение содержания ряда компонентов возможно за счет обменно-адсорбционных реакций.

Если проводят исследование пород водоносного горизонта, навеску породы обрабатывают смесью сточных и фоновых подземных вод, приготовленной с учетом соотношения их расходов в натурных условиях. При отсутствии специальных проб сточных и природных подземных вод, отобранных для экспериментальных целей, можно пользоваться растворами-аналогами. Они готовятся из химически чистых реагентов.

Эксперименты проводятся в динамических условиях на том же приборе, что и для определения коэффициента адсорбции (см. рис. 22). Метод предложен и всесторонне апробирован А. Е. Орадовской (1957). Исследования ведутся с колонками песков и супесей длиной 2, 5, 10, 20, 30, 40 см, суглинков — 2, 5, 7, 10, 15 см и глин — 2, 4, 6, 8, 10 см при одной и той же скорости фильтрации для каждой серии опытов.

Сначала через колонку с породой пропускают насыщенный раствор исследуемого соединения, устанавливая при этом скорость фильтрации, соответствующую натурным условиям. После стабилизации фильтрационного потока прекращают подачу насыщенного раствора и начинают фильтрацию сточной воды, смешанной сточной и природной воды или раствора-аналога. Фильтрацию заканчивают, когда в последних порциях фильтрата не будут идентифицированы компоненты соединения. Отбор фильтрата производится так же, как и в предыдущих методах.

Для каждой колонки породы фиксируют время полного выщелачивания соединения (t), отсчитываемого с момента начала контакта воды или раствора-аналога с нижней поверхностью образца (фильтрация происходит снизу вверх). По полученным величинам t строят график зависимости $L = f(t)$. График представляет собой прямую, отсекающую на оси абсцисс (ось времени) отрезок, равный времени формирования выщелоченной зоны в породе T_0 .

¹ Удельное объемное содержание соединения в породе определяется следующим равенством: $\xi_0 = P\delta_c/\delta_n$, где P — содержание соединения в граммах на 1 г породы, δ_c и δ_n — объемный вес соединения и породы соответственно.

Прямая описывается уравнением

$$l = \alpha_3 (t - T_0), \quad (120)$$

где α_3 — скорость перемещения выщелоченной зоны. Она соответствует угловому коэффициенту прямой. Величина T_0 позволяет определить k по следующему уравнению:

$$k = \frac{2\delta_c V \xi_0}{T_{0'} \text{нас}}, \quad (121)$$

где $c_{\text{нас}}$ — концентрация насыщения данным соединением сточной воды, смешанной сточной и природной воды или растворов-аналогов; $c_{\text{нас}}$ определяется уравнениями (59, 63). В сточных и загрязненных водах величина ее определяется интенсивностью комплексообразования с участием ионов и комплексов исследуемых соединений пород.

*Коэффициент микродисперсии D^** (размерность $l^2 t^{-1}$) определяется в тех случаях, когда роль микродисперсии в переносе ингредиентов достаточно высока. Как указывалось в начале настоящего раздела, микродисперсия является основным процессом массопереноса в водоносных пластах, сложенных средне- и крупно-зернистыми и гравелистыми песками. В связи с этим определение D^* целесообразно проводить в натурных условиях. В последнее время в практике гидрогеологических исследований все шире стали применяться радиоиндикаторные методы (Чураев, Ильин, 1973). Основное достоинство этих методов состоит в том, что они позволяют при малом расходе радиоиндикатора в короткий срок и с меньшей погрешностью получить значения D^* и гидродинамических параметров пласта. Успешному использованию радиоиндикаторных методов способствовало совершенствование теории и техники проведения экспериментов, расширение набора несорбирующихся изотопов. Наиболее часто применяется хорошо зарекомендовавший себя метод наблюдательных скважин, теория которого достаточно хорошо разработана (Чураев, Ильин, 1973; Шестаков, 1973). В поток, как своего рода импульс, вводится некоторый малый объем («пакет») раствора радиоиндикатора. В наблюдательной скважине регистрируется изменение концентрации метки во времени. Изменение концентрации несорбирующегося радиоиндикатора в водоносном горизонте для следующих начальных и граничных условий

$$c(l, 0) = 0; \quad c(0, t) = c_0 \left(\exp - \frac{Q}{V_0} t \right); \quad \frac{\partial c}{\partial l}(l, t) = 0 \quad (122)$$

достаточно полно описывается следующим уравнением Н. И. Ильина (Чураев, Ильин, 1973):

$$c(l, t) = \frac{c_0 \chi}{2(v + \chi)} \exp \left[- \frac{Qt}{V} + \frac{l(v - \chi)}{2D^*} \right] \times \\ \times \operatorname{erfc} \left[0,5 \left(\sqrt{\frac{n_0 l}{D^* t}} - \frac{\chi V t}{\sqrt{D^* n_0}} \right) \right], \quad (123)$$

где $\chi = \sqrt{v^2 - (4Qn_0D^*/V_0)}$. В приведенном уравнении Q — расход потока; V_0 — объем пусковой скважины; l — расстояние между скважинами; v — скорость фильтрации. Уравнение применимо при $vl/d \geq 100$, что характерно для крупнозернистых песков и гравийно-галечниковых отложений (d — диаметр пусковой скважины).

Использование уравнения (123) для обработки результатов эксперимента обязательно требует применения ЭВМ. Расчеты D^* значительно упрощаются, если воспользоваться методом, предложенным Ф. М. Бочевером и А. Е. Орадовской (1972). По экспериментальным данным устанавливают время (t_{\max}) прохождения точки максимальной концентрации метки в наблюдательной скважине (c_{\max}). Время t_{\max} связано с D^* следующей зависимостью:

$$D^* = \frac{L_c^2}{4(\varphi t_{\max}^2 + t_{\max}/2)}, \quad (124)$$

где L_c — расстояние между пусковой и наблюдательной скважинами; φ — тангенс угла наклона прямой $\omega = f(t)$, причем

$$\omega = \ln \frac{c_{\max} \sqrt{t_{\max}}}{c \sqrt{t}} + \frac{t - t_{\max}}{2t}, \quad (125)$$

$$\tau = \frac{(t - t_{\max})^2}{t}. \quad (126)$$

Применение несорбирующихся радиоиндикаторов с γ -излучением позволяет использовать регистрирующую аппаратуру для непрерывной записи изменения интенсивности излучения (Глазов, 1962). При выборе радиоиндикатора необходимо учитывать длительность существования повышенного радиоактивного фона в районе исследований после окончания экспериментов. В связи с этим следует подбирать изотопы с малым периодом полураспада. Некоторые радиоизотопы с γ -излучением, отвечающие изложенным выше требованиям, приведены в табл. 19.

Таблица 19. Периоды полураспада некоторых малосорбирующихся радиоиндикаторов с γ -излучением*

Изотоп	Период полураспада	Соединение	Энергия излучения, Мэв
^{24}Na	14,9 час	NaCl	0,018
^{86}Rb	18,66 суток	RbCl	1,08
^{131}I	8,06 суток	NaJ, KJ	0,72
^{82}Br	35,87 час	NaBr, KBr	0,77
^{99}Mo	67,0 час	MoO ₃	0,04—0,78

* По данным И. В. Глазова (1962) и И. В. Чураева и Н. И. Ильина (1973).

Начальная концентрация «пакета» радиоиндикатора рассчитывается с учетом норм радиоактивной безопасности (НРБ-69) и расстояния от скважин до ближайших водозаборов, колодцев, открытых водоемов. Для этого целесообразно использовать уравнение В. М. Шестакова (1973):

$$2 = 2c/c_0 = \left\{ \operatorname{erfc} \left(\frac{n_0 l - vt}{2 \sqrt{n_0 D^* t}} \right) - \operatorname{erfc} \left(\frac{n_0 l - vt - rt_0}{2 \sqrt{n_0 D^* (t - t_0)}} \right) \right\}, \quad (127)$$

где c — концентрация по НРБ-69; c_0 — начальная концентрация «пакета»; n_0 — предполагаемая или известная активная пористость породы водоносного горизонта; v — предполагаемая или известная скорость фильтрации потока; t_0 — время, за которое поток проходит расстояние, равное диаметру пусковой скважины; t — время опыта; D^* — предполагаемый коэффициент микродисперсии; l — расстояние от пусковой скважины по потоку до ближайшего пункта водопользования.

Для успешного проведения натурных определений коэффициента микродисперсии большое значение имеет выбор оптимального расстояния между пусковой и наблюдательной скважинами. Оно зависит от водопроводящих свойств пород. Обобщенные экспериментальные данные показывают, что для крупнозернистых песков с коэффициентом фильтрации K_F порядка 0,1—0,5 см/сек оптимальное расстояние между скважинами будет 10,0—1,0 м; для гравия с $K_F = 2,5 \div 5,0 \text{ см/сек}$ 2,0—1,0 м; для гравелистых песков с $K_F = 1,0 \div 2,5 \text{ см/сек}$ оно соответствует 5,0—2,0 м (Чураев, Ильин, 1973).

Коэффициент микродисперсии для крупнозернистых песков можно определить и в лабораторных условиях. Лабораторные эксперименты проводят методом «пакета» или методом фильтрации раствора с постоянной концентрацией индифферентного компонента. Теория и техника проведения исследований детально освещены в работах Ф. М. Бочевера, А. Е. Орадовский (1972) и В. М. Шестакова (1973). Можно лишь добавить, что высота колонки песка должна быть не менее 60 см; это позволяет получить результаты с относительной ошибкой 0,5%. Эксперименты целесообразно проводить с 0,3—0,5 N растворами NaCl (KCl). Лабораторные исследования должны быть максимально приближены к натурным условиям района загрязнения подземных вод.

Параметры ведущих физико-химических и гидродинамических процессов являются основой количественного прогнозирования загрязнения подземных вод. Экспериментальные исследования по их определению должны быть значительно расширены ввиду многообразия поступающих ингредиентов стоков и широкогоарьирования физико-химических условий их миграции в водоносных горизонтах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Многолетние исследования загрязнения подземных вод и основных процессов, протекающих в них, свидетельствуют о том, что с физико-химической точки зрения система загрязненные воды—водоносные породы является сложной, неустойчивой, многокомпонентной и многофазной системой. Химический состав загрязненных вод формируется в результате взаимодействия сточных и фоновых вод и загрязненных вод с породами водоносных горизонтов. При этом ведущими физико-химическими процессами, определяющими изменения качественно-количественного состава загрязняющих компонентов, являются процессы комплексообразования, адсорбции, осаждения, соосаждения и растворения наряду с гидродисперсией. Они характеризуются быстротой протекания во времени, значительной интенсивностью, изменяющейся направленностью, образованием особых ассоциаций химических компонентов вод. Указанные процессы, за исключением растворения, приводят к общему снижению концентрации ингредиентов в загрязненных подземных водах, уменьшению содержания высокотоксичных комплексных металлоорганических и неорганических соединений, общей закомплексованности ингредиентов. Процессы растворения способствуют повышению концентрации компонентов в загрязненных подземных водах, а в определенных условиях могут привести к повторному загрязнению вод. Геолого-гидрогеологические условия территорий в известной мере предопределяют интенсивность перечисленных процессов.

Особенности переноса загрязняющих компонентов в подземных водах обусловливаются прежде всего их природой, степенью закомплексованности, физико-химическими свойствами системы порода—вода.

Необходимость своевременного прогноза загрязнения подземных вод в районах перспективного строительства крупных промышленных комплексов и расширения предприятий с большим объемом сточных вод настоятельно требует дальнейшего развития исследований процессов формирования химического состава загрязненных подземных вод. Такие исследования должны проводиться в первую очередь в направлении расширения набора ингредиентов и условий их миграции. При этом особое внимание

следует обратить на большую группу органических и металлоорганических соединений.

Проблема охраны водных ресурсов от загрязнения в настоящее время вышла за рамки науки. Она стала в один ряд с основными социально-экономическими задачами развития нашей страны. Решение ее непосредственно связано с дальнейшим ростом экономического потенциала СССР. Это нашло отражение в Постановлении XXV съезда КПСС «Основные направления развития народного хозяйства СССР на 1976—1980 гг.»¹.

Для обеспечения планомерного развития производительных сил нашей страны в десятой пятилетке перед советскими учеными поставлены весьма важные задачи в области охраны окружающей среды: «Совершенствовать методы прогнозирования влияния производства на окружающую среду и учитывать его возможные последствия при подготовке и принятии проектных решений»; «развивать научные основы рационального использования и охраны почв, недр, . . . , воздушного и водного бассейнов; осуществлять с использованием новейших научно-технических средств. . . контроль за состоянием окружающей среды и источниками ее загрязнения». Решение этих задач будет весомым вкладом в дело ускорения темпов научно-технического прогресса в нашей стране.

¹ «Правда», 4 марта 1976 г.

ЛИТЕРАТУРА

- Абдул С. П. О диффузионно-фильтрационном процессе в связи с геогидрохимическими поисками рудных месторождений.— Сб. «Вопросы формирования химического состава подземных вод». Изд-во МГУ, 1963.
- Анокин В. Л. Стационарный режим сорбционного фильтрования и предельные уравнения динамики ионного обмена.— Ж. физ. хим., 1957, т. 316, вып. 5.
- Антипов-Каратаев И. Н., Кадер Г. М. О природе поглощения ионов глинями и почвами. I. Поглощение одновалентных и двухвалентных катионов бентонитовой глиной и натролитом.— Коллоидный ж., 1974, а, т. 9, № 2.
- Антипов-Каратаев И. Н., Кадер Г. М. О природе поглощения ионов глинями и почвами. II. Поглощение одновалентных и двухвалентных катионов каолиновой глиной.— Коллоидный ж., 1947, б, т. 9, № 3.
- Антипов-Каратаев И. Н., Пасвик-Хлопина М. А., Меркулова М. С., Гребенщикова В. И. О природе поглощения ионов глинями в динамических условиях.— Коллоидный ж., 1948, т. 10, № 6.
- Аринушкина Е. В. Руководство по химическому анализу почв. Изд. 2-е. Изд-во МГУ, 1970.
- Бек М. Химия равновесий реакций комплексообразования. М., «Мир», 1973.
- Белякова Е. А., Резников А. А., Крамаренко Л. Е. и др. Гидрохимический метод поисков рудных месторождений в аридных и полуаридных областях. М., Геолтехиздат, 1962.
- Бочевер Ф. М., Орловская А. Е. Гидрогеологическое обоснование защиты подземных вод и водозаборов от загрязнения. М., «Недра», 1972.
- Брусиловский С. А. О миграционных формах элементов в природных водах.— Гидрохимические материалы, т. 35. Л., Гидрометеоиздат, 1963.
- Буянов Р. А., Криворучко О. П., Рыжак И. А. Изучение механизма зарождения и роста кристаллов гидроокиси и окиси железа в маточных растворах.— Кинетика и катализ, 1972, т. 13, вып. 2.
- Бьеррум Я. Образование аминнов металлов в водном растворе. М., ИЛ, 1961.
- Валуконос Г. Ю. К вопросу о роли катионного обмена в формировании химического состава подземных вод (по данным выщелачивания пород Прибалтийской впадины).— Вестн. ЛГУ, 1968, № 18.
- Васильев В. П. О влиянии ионной силы на константы нестойкости комплексных соединений.— Ж. неорг. хим., 1962, т. 7, № 8.
- Васильев А. М., Городовский В. М. Комплексы меди с пирокатехином и гваяколсульфоновой кислотой. Уч. зап. Казанского гос. ун-та им. В. И. Ульянова-Ленина, 1955, т. 115, химия, кн. 3.
- Веригин Н. Н. Миграция растворенных и эмульгированных веществ при сбросах промышленных стоков в водоносные пласты.— Труды ВНИИ ВОДГЕО, вып. 22, инж. гидрогеология. М., 1969.
- Гаврюхина А. А., Тютюнова Ф. И. Охрана подземных вод и изучение процессов их самоочищения. Материалы Всесоюзной научно-технической конференции по охране поверхностных и подземных вод от загрязнения. Изд. Таллинского политехн. ин-та, 1967.

- Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л.* Растворы, минералы, равновесия. М., «Мир», 1968.
- Глазов Н. В.* Применение радиоактивных изотопов в инженерных изысканиях. М., Госатомиздат, 1962.
- Голева Г. А.* Гидрохимические поиски скрытого оруднения. М., «Недра», 1968.
- Голева Г. А., Поляков В. А., Нечаева Т. П.* Особенности распространения и формы миграции свинца в подземных водах.— Геохимия, 1970, № 3.
- Голубев В. С.* Элементы общей теории геохимической миграции, обусловленной фильтрацией и диффузией.— Сб. «Физико-химическая динамика процессов магматизма и рудообразования». Новосибирск, «Наука», 1971.
- Голубев В. С., Гарябянц А. А.* Гетерогенные процессы геохимической миграции. М., «Недра», 1968.
- Городовский В. М., Левин Я. А.* Поляграфическое изучение комплексов кадмия с некоторыми ароматическими оксикислотами и фенолами.— Ж. неорг. хим., 1957, т. 2, № 2.
- Грабовников В. А., Самсонова Л. М.* Влияние формы нахождения урана в растворах на сорбцию его природными минеральными образованиями.— Геохимия, 1968, № 10.
- Гринберг А. А.* Введение в химию комплексных соединений. Изд. 4-е. Л., «Химия», 1971.
- Дубов Р. И.* К теории распределения концентраций в диффузионных геохимических ореолах.— Сб. «Геохимия рудных месторождений». М., «Наука», 1964.
- Дунин-Барковский И. В., Смирнов Н. В.* Теория вероятностей и математическая статистика в технике (Общая часть). М., Гостехиздат, 1955.
- Дэй К., Сэлбиц Дж.* Теоретическая неорганическая химия. Изд. 2-е. М., «Химия», 1971.
- Еременко В. Я.* Формы нахождения тяжелых металлов в некоторых природных водах.— Гидрохимические материалы, т. 36. Л., Гидрометеоиздат, 1964.
- Зверев В. П.* Гидрогеохимические исследования системы гипсы—подземные воды. М., «Наука», 1967.
- Карапетьянц М. Х.* Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М., «Наука», 1965.
- Карплюс У.* Моделирующие устройства для решения задач теории поля. М., ИЛ, 1962.
- Кокина А. Г.* Характер изменения химического состава вод четвертичных отложений в районе источников хозяйственно-бытового загрязнения.— Материалы XXII гидрохимического совещания, вып. 2. Изд. Новочеркасского гидрохимического ин-та, 1968.
- Кокотов Ю. А., Пасечник В. А.* Равновесие и кинетика обмена. Л., «Химия», 1970.
- Комиссаров С. В.* Пути предотвращения загрязнения подземных и поверхностных вод на угольных месторождениях Подмосковного бассейна.— Материалы Всесоюзной научно-технической конференции по охране поверхностных и подземных вод от загрязнения, вып. 2. Изд. Таллинского политехн. ин-та, 1967.
- Крайнов С. Р.* Геохимия редких элементов в подземных водах (в связи с геохимическими поисками месторождений). М., «Недра», 1973.
- Красильников Л. А., Сааков В. Г.* Вопросы загрязнения грунтовых вод сточными водами нефтепромыслов.— Материалы XXV гидрохимического совещания. Изд. Новочеркасского гидрохимического ин-та, 1972.
- Лапшин Н. Н.* О моделировании уравнения конвективной диффузии и теплопроводности в потоках подземных вод.— Труды ВНИИ ВОДГЕО, вып. 22, иж. гидрогеология. М., 1969.
- Латимер В. М.* Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., ИЛ, 1954.
- Лисицын А. К.* О формах нахождения урана в подземных водах в условиях его осаждения в виде UO_2 .— Геохимия, 1962, № 9.

- Лобченко Е. Е., Соломин Г. А.** Изучение адсорбционных свойств глинистых минералов. Сообщение IV. Адсорбция ионов цинка.— Гидрохимические материалы, т. 48. Л., Гидрометеиздат, 1968.
- Лялько В. И., Ткаченко В. Г., Филиппов Ю. Ф.** О расчете массопереноса при нагнетании промстоков в обводненные пласти.— Сб. «Проблемы гидрогеологии и инженерного грунтоведения». Киев, «Наукова думка», 1970.
- Максимович Г. А., Михайлов Г. К., Шимановский Л. А.** Основные источники загрязнения пресных подземных вод Пермской области.— Материалы XXII гидрохимического совещания, вып. 2. Изд. Новочеркасского гидрохимического ин-та, 1968.
- Минкин Е. Л.** Гидрогеологические расчеты для выделения зон санитарной охраны водозaborов подземных вод. М., «Недра», 1967.
- Михайлов А. С.** Аналитическое исследование областей существования мало-растворимых твердых фаз по уравнениям произведений растворимости. Сб. «Физическая химия растворов». М., «Наука», 1972.
- Мюнстер А.** Химическая термодинамика. М., «Мир», 1971.
- Озол А. А.** Исследование поглощения из растворов глинистыми коллоидами тяжелых металлов методом электронного парамагнитного резонанса.— Сб. «Физические методы исследования осадочных пород и минералов». М., Изд-во АН СССР, 1962.
- Орадовская А. Е.** Фильтрационное выщелачивание дисперсно распределенного гипса из песчано-глинистых пород.— Сб. «Растворение и выщелачивание горных пород». М., Госстройиздат, 1957.
- Пантелеев И. Я., Тютюнова Ф. И.** Некоторые результаты изучения процессов самоочищения подземных вод.— Материалы III Всесоюзного симпозиума по вопросам самоочищения водоемов и смешения сточных вод, ч. 1. Изд. Таллинского политехн. ин-та, 1969.
- Пантелеев И. Я., Тютюнова Ф. И., Федорова Т. К.** Гидрогеологические исследования с целью прогноза загрязнения и самоочищения подземных вод.— Сб. «Основные направления совершенствования гидрогеологических изысканий в строительстве» (Материалы Всесоюзного совещания, г. Ставрополь). М., изд. ПНИИС, 1970.
- Плотников В. И.** О закономерностях соосаждения некоторых анионов с гидроокисями металлов.— Изв. СО АН СССР, 1965, т. 11, № 3.
- Посохов Е. В.** Формирование химического состава подземных вод. Изд. 2-е. Л., Гидрометеиздат, 1969.
- Рафальский Р. П.** Гидротермальные равновесия и процессы минералообразования. М., Атомиздат, 1973.
- Рожкова Е. В., Щербак О. В.** Сорбция свинца на различных горных породах и возможная ее роль в образовании месторождений.— Изв. АН СССР, серия геол., 1956, № 2.
- Россotti Ф., Россotti X.** Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. М., «Мир», 1965.
- Рудаков В. К., Заикина Е. С.** Решение уравнения конвективной диффузии на моделях ЭГДА для прогноза химического режима грунтовых вод.— Сб. «Проблемы прогнозирования повышения уровня грунтовых вод на застроенных территориях и борьбы с их подтоплением» (Тезисы докладов и сообщений на Всесоюзном межотраслевом совещании). Белгород, изд. ВНИИ ВИОГЕМ, 1972.
- Рыжак И. А., Криворучко О. П., Буянов Р. А., Кефели Л. М., Остапьевский А. А.** Изучение генезиса гидроокиси и окиси трехвалентного железа.— Кинетика и катализ, 1969, т. 10, вып. 2.
- Сб. «Современная химия комплексных соединений». М., Госхимиздат, 1963.
- Семенов А. Д., Залетов В. Г., Фуксман А. Л. и др.** Опыт определения миграционных форм растворенных веществ в природных водах.— Гидрохимические материалы, т. 47. Л., Гидрометеиздат, 1968.
- Смирнов С. И.** Происхождение солености подземных вод седиментационных бассейнов. М., «Недра», 1971.
- Соломин Г. А., Лобченко Е. Е.** Изучение адсорбционных свойств глинистых

- минералов. Сообщение III. Адсорбция ионов меди.— Гидрохимические материалы, т. 48. Л., Гидрометеоиздат, 1968.
- Соломин Г. А., Спонти Е. А.* Соосаждение анионов с гидроокисями.— Гидрохимические материалы, т. 49. Л., Гидрометеоиздат, 1969.
- Справочник по аналитической химии. Под ред. Ю. Ю. Лурье. М., «Химия», 1971.
- Стащук М. Ф.* Проблема окислительно-восстановительного потенциала в геологии. М., «Недра», 1968.
- Терни Т.* Механизмы реакций окисления—восстановления. М., «Мир», 1968.
- Тютюнова Ф. И.* Условия и формы миграции меди, цинка, свинца, железа и марганца в загрязненных водах.— Материалы к научно-технической конференции по инженерным изысканиям. М., изд. ПНИИС, 1967.
- Тютюнова Ф. И.* Снижение концентрации загрязняющих компонентов в подземных водах в результате их взаимодействия с породами.— Материалы к научно-технической конференции. М., изд. ПНИИС, 1968, а.
- Тютюнова Ф. И.* Роль физико-химических процессов в естественном самоочищении подземных вод.— Инженерные изыскания для строительства, серия 5, реферативный сборник № 6. М., изд. ПНИИС, 1968, б.
- Тютюнова Ф. И.* Комплексообразование в загрязненных подземных водах в процессе их самоочищения.— Труды ПНИИС, т. 5. М., 1971.
- Тютюнова Ф. И., Пантелейева Т. И.* Опыт предварительного прогноза загрязнения подземных вод на стадии инженерных изысканий.— Сб. «Основные направления совершенствования гидрогеологических изысканий в строительстве» (Материалы Всесоюзного совещания, г. Ставрополь). М., изд. ПНИИС, 1970.
- Хелгесон Г. К.* Комплексообразование в гидротермальных растворах. М., «Мир», 1967.
- Хьюбер Н. К., Гаррелс Р. М.* Связь образования осадочных минералов железа с pH и окислительным потенциалом.— Сб. «Термодинамика геохимических процессов». М., ИЛ, 1960.
- Чаркин А. Ф., Чавыч З. А.* Загрязнение подземных вод промстоками содовой промышленности.— Материалы Всесоюзной научно-технической конференции по охране поверхностных и подземных вод от загрязнения, вып. 2. Изд. Таллинского политехн. ин-та, 1967.
- Черняев А. М., Черняева Л. Е., Бабченко В. Н.* Гидрохимия малых, редких и рассеянных элементов. Л., Гидрометеоиздат, 1970.
- Чураев Н. В., Ильин Н. И.* Радиоиндикаторные методы исследования движения подземных вод. Изд. 2-е. М., Атомиздат, 1973.
- Швец В. М.* К геохимии органических веществ подземных вод.— Бюлл. МОИП, отд. геол., 1971, т. 46, вып. 5.
- Шестаков В. М.* К теории динамики сорбции при фильтрации в зернистых материалах.— Ж. физ. хим., 1961, т. 35, вып. 10.
- Шестаков В. М.* Динамика подземных вод. Изд-во МГУ, 1973.
- Щербина В. В.* Комплексные соединения и перенос химических элементов в зоне гипергенеза.— Геохимия, 1956, № 5.
- Щербина В. В.* Основы геохимии. М., «Недра», 1972.
- Яцимирский К. Б.* Термохимия комплексных соединений. М., Изд-во АН СССР, 1951.
- Яцимирский К. Б.* Факторы, определяющие устойчивость некоторых групп комплексных соединений в водных растворах.— Ж. общей хим., 1954, т. 24, вып. 9.
- Яцимирский К. Б., Тетюшкина В. Д.* О влиянии ионной силы на константы нестойкости галогенидных и псевдогалогенидных комплексных соединений.— Ж. неорг. хим., 1957, т. 2, № 2.
- Basolo F., Pearson R. G.* Mechanisms of inorganic reactions. A study of metal complexes in solution. 2d ed. New York, John Wiley, 1967.
- Bingham E. T., Page A. L., Sims J. R.* Retention of Cu and Zn by H-montmorillonite.— Soil. Sci. Soc. Am. Proc., 1964, v. 28, p. 351.
- Bjerrum J., Schwarzenbach G., Sillen L.* Stability constants of metal-ion com-

- plexes with solubility products of inorganic substances. Part I. Organic ligands. Part II. Inorganic ligands. London, International union of pure & applied chemistry, 1958.
- Boyd G. E., Adamson A. W., Myers G. R.* The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites.— *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, v. 69, N 1, p. 2836.
- De Mumbrum L. E., Jackson M. L.* Formation of basic cations of copper, zinc, iron, aluminium.— *Soil Sci. Soc. America Proc.*, 1956, v. 20, p. 334.
- Elgabaly M. M.* Mechanism of zinc fixation by colloidal clays and related minerals.— *Soil Sci.*, 1950, v. 69, p. 167.
- Garrels R. M., Thompson M. E., Siever R.* Control of carbonate solubility by carbonate complexes.— *Am. J. Sci.*, 1961, v. 259, p. 24.
- Jurinak J. J., Thorne D. W.* Zinc solubility under alkaline conditions in zinc-hentonite system.— *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1955, v. 19, p. 446.
- Kielland B. J.* Individual activity coefficients of ions in aqueous solutions.— *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, v. 59, p. 1675.
- Klotz I. M.* Chemical thermodynamics. Basic theory and methods. New York — Amsterdam, Benjamin, 1964.
- Manov G. G., Bates R. G., Hamer W. J., Acrel S. P.* Values of the constants in the Debye — Hückel equation for activity coefficients.— *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, v. 65, p. 1765.
- Markham A. E., Kobe K. A.* The solubility of carbon dioxide and nitrous oxide in aqueous salt solutions.— *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, v. 63, p. 449.
- Menzel R. G., Jackson M. L.* Sorption of copper from acid systems of kaolinite.— *Trans. 4th Intern. Congr. Soil Sci.*, 1961, part 1, Amsterdam, Groningen, Hoitsema, 1950, p. 1.
- Mitra S. P., Prakash D.* Adsorption of copper from acid systems by minerals.— *Proc. Sympos. on recent trends in soil research, part 2*. Allahabad, 1955, p. 176.
- Pourbaix M. J. N.* Thermodynamics of dilute solutions. London, Arnold, 1949.
- Sillen L. G., Martell A. E.* Stability constants of metal-ion complexes. Section I. Inorganic ligands. Section II. Organic ligands. 2d ed. London, Chapman & Hall, 1964.
- Wells B. R., Graham E. K.* Direct radioactive assay of cation retention by mineral and organic colloids.— *Soil Sci.*, 1965, v. 100, p. 10.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава I	
Состояние проблемы и задачи исследований	5.
Глава II	
Комплексообразование в подземных водах, загрязненных промышленными стоками	12
1. Некоторые теоретические аспекты комплексообразования в загрязненных водах	13
2. Комплексообразование в подземных водах, загрязненных промышленными сточными водами	20
3. Концентрационные поля устойчивости миграционных форм ингредиентов в загрязненных подземных водах.	28
4. Факторы устойчивости миграционных форм ингредиентов в загрязненных подземных водах	38
Глава III	
Роль адсорбции в изменении концентраций компонентов, поступающих в подземные воды из промышленных стоков	50.
Глава IV	
Процессы осаждения — растворения в загрязненных водоносных горизонтах	71
Глава V	
Общие закономерности массопереноса в загрязненных подземных водах.	99
1. Массоперенос в одномерном потоке	100
2. Методы определения основных параметров массопереноса в загрязненных подземных водах	110
Заключение	120
Литература	122.

Фаина Ивановна Тютюнова
**Физико-химические процессы
в подземных водах**
(Взаимосвязь с антропогенными факторами)

*Утверждено к печати
Институтом водных проблем АН СССР
и Производственным и научно-исследовательским институтом
по инженерным изысканиям в строительстве
Госстроя СССР*

*Редактор Р. А. Баранова
Художественный редактор Н. Н. Власик
Технический редактор Л. Н. Золотухина
Корректор Г. Н. Лаш*

*Сдано в набор 23/II 1976 г.
Подписано к печати 17/V 1976 г.
Формат 60×90^{1/16}. Бумага типографская № 2.
Усл. лист. л. 8,0. Уч.-изд. л. 8,2
Тираж 1600. Т-03585. Тип. зал. 187.
Цена 78 коп.*

*Издательство «Наука»
103717 ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., 21
2-я типография издательства «Наука»,
121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10*

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
34	6 св.	$CdCl_2^0$	$CdCl_3^-$
37	15 св.	$PbCl_3^+$	$PbCl_3^-$
64	8 си.	$CaCl_2^+$	$CuCl_2^+$
73	8 си.	1,4	14