

Термодинамическое моделирование образования неорганических химических форм элементов в речных водах, в числе которых попадают воды из шахт

Проводились термодинамическое моделирование и мониторинговые исследования для определения растворенных неорганических химических форм элементов и оценки токсичности вод в реках Мареш и Луда Яна, в районе медных рудников Асарел-Медет в Болгарии в период продолжительных сильных ливней. В расчетах использовалась широкая база данных *sst2008.dat*. Было обнаружено, что рудниковые работы, сильные ливни и процессы окисления оказывают большое воздействие на химический состав и физико-химические процессы во всей водной системе. На станциях отбора проб были установлены высокие уровни содержания SO_4^{2-} , Cu, Al, Mg, Mn и Fe. В стандартных и загрязненных станциях вычислены разные неорганические химические формы элементов. В стандартных водах были найдены, главным образом, свободные ионы (Me^+ and Me^{2+}) основных K, Na, Ca и Mg и следовых металлов Mn, Zn, Cd, Pb, Cu, а также формы CuCO_3^0 и $\text{Me}(\text{OH})_n^{n-3}$ ($\text{Me}=\text{Fe}^{3+}$, Al^{3+} $n=1-3$). А в загрязненных и пораженных водах были обнаружены формы $\text{Me}(\text{SO}_4)_n^{2-n}$ ($\text{Me}=\text{Cu}$, Fe, Al, Mn, Zn, Cd, Pb, $n=1-4$) и AlPO_4^0 . Содержание следовых металлов уменьшалось вниз по течению рек, но росло процентное содержание их свободных ионов, которые являются более токсичными веществами. Исключение составили Fe^{3+} и Al^{3+} . Способность воды к самоочищению увеличивается с pH и следует ряд металлов $\text{Fe} > \text{Al} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cd}$.

Ключевые слова: Термодинамическое моделирование; неорганические химические формы элементов; пораженные воды

Д.Рабаджиева¹, С. Тепавитчарова¹,
Т. Тодоров¹, М. Дассенакис²,
В. Параскевопулоу², М.Петров³
Д. Рабаджиева (Контактный автор)

Тел.: +359-2-979-35 54

Факс: +359-2-870-50 24

Адрес электронной почты:

didiarab@svr.igic.bas.bg

¹ Институт общей и неорганической химии,
Академия наук Болгарии,
Ул. Академика Бончева, В1.11, 1113
София, Болгария

²Афинский университет, факультет химии
окружающей среды, лаборатория химии
окружающей среды, Панепистимиополис,
Купония, 15771 Афины, Греция

³ Компания О'Микрон АД, ул. Искър 63А,
София 1527, Болгария

1. Введение

Взаимодействие рудных материалов, атмосферы и гидрологического цикла обуславливает возникновение экологических проблем в горнорудной деятельности. Воздействие загрязнений на живые организмы зависит от концентрации и форм элементов загрязнений, причем последние также определяют токсичность и биологическая активность накоплений этих загрязнений. (ATSDR, 2000; ATSDR, 2003a, b; ATSDR, 2004; ATSDR, 2006; Morel et al., 1994; Sunda and Hustman, 1998).

Для определения химических форм элементов в загрязненных вод можно воспользоваться как экспериментальными (Caruso and Montes-Bayon, 2003; Dietrich et al., 1996; Kot and Namiesnik, 2000), так и компьютерными методами (Balistrieri et al. 2007, Bhattacharya et al. 2006, Byrne 2002; Landing and Lewis 1991, Levy et al. 1997, Millero 1990, Millero 1992, Pitzer 1990, Routh and Ikramuddin 1996, Shum and Lavkulich 1999, Turner et al. 1981). Аналитиче-

ские методы трудоемки, дороги и применимы лишь к ограниченному количеству форм элементов. Различные компьютерные программы термодинамического моделирования, такие как HALTAFALL (Warnqvist and Ingri 1971), EQ3/6 (Wolery et al 1990), PHREEQE (Parkhurst et al. 1985), MINEQL (Westall et al. 1976), MINTEQ (Peterson et al. 1987), способны просчитать формы элементов в различных водах и успешно служить инструментом экологической оценки. Как правило, пользуются двумя термодинамическими моделями – ионного взаимодействия и ионной ассоциации. Первая модель используется, главным образом, в морских водах (Millero 1990, Millero 1992, Pitzer 1990), а последняя – в речных и озерных (Turner et al. 1981) или в водах, в которые попадают воды из шахт (Balistrieri et al. 2007, Bhattacharya et al. 2006, Levy et al. 1997, Routh and Ikramuddin 1996, Shum and Lavkulich, 1999). Точность расчетов зависит от полноты базы данных, связанных с термодинамическими константами образования всех возможных форм элементов, которые могут быть образованы в исследуемых водах. Самая полная база данных находится в *minteq.4v.dat* (Charlton 2002). Недавно эта база данных была расширена нами посредством обновления термодинамических констант 61 комплексов Fe, Mn, Cu, Zn, Cd и Pb (фосфатов, нитритов, гидроксидов, карбонатов, сульфатов, нитратов и хлоридов), которые могут образовываться в природных водах (*sst2005.dat*) (Todorov et al. 2006). В этом исследовании в базу данных добавлены 40 термодинамических констант образования, касающихся оксидов алюминия, силикатов, фосфатов, хлоридов, нитратов и гидроксидов (*sst2008.dat*). Цель настоящего исследования заключается в более точной оценке загрязнения поверхностных вод в сезон ливневых дождей в районе медных рудников Асарел-Медет в Болгарии. С этой целью проводились аналитическо-мониторинговые исследования в купе с термодинамическим моделированием.

2. Площадь исследования

Открытый медно-молибденовый рудник Асарел-Медет является одним из самых крупных в Европе и самым крупным в Болгарии источником пирита и медных концентратов. Рудник расположен на площади 2000 га, на высоте 1000 м над уровнем моря, в горах Същинска Средна Гора. Рудников, по

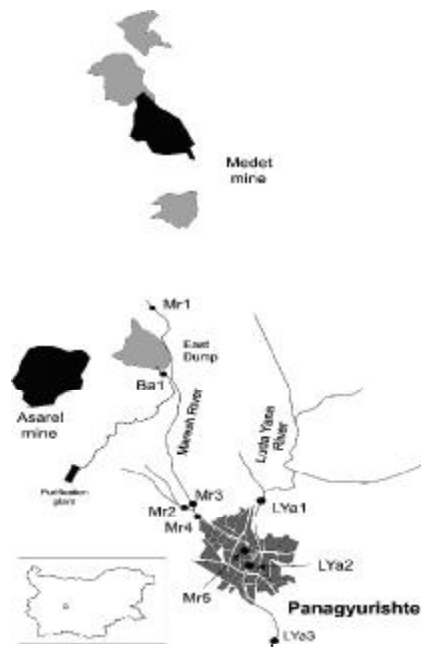


Рис.1 Станции для отбора проб у рек Мареш и Луда Яна

сути дела, два: Медет, (находится в эксплуатации с 1964 г.) и Асарел (находится в эксплуатации с 1989 г.). Восточный Отвал (East Dump) (рис. 1) образован Рис.1 Станции для отбора проб у рек Мареш и Луда Яна верхними поверхностными слоями почвы и пород рудника Асарел. Добываемые руды на рудниках Асарел и Медет – это вкрапленные медные руды, местами обогащенные золотом и молибденом. Самым распространенным рудным минералом является пирит (FeS_2) и медный колчедан (CuFeS_2), реже встречаются борнит (Cu_5FeS_4) и магнетит (Fe_3O_4), еще реже молибденит, минералы группы золота и платины. Отложения вкрапленных медных руд, как правило, имеют внешнюю эпидото- $[\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})]$ -хлоридную $[(\text{Mg,Fe})_3(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2] \cdot (\text{Mg,Fe})_3(\text{OH})_6$ зону гидротермально измененных минералов (Von Quadt 2005).

С целью сведения до минимума воздействия загрязняющих веществ, кислотно-дренажные воды с Восточного Отвала собираются и обрабатываются в водоочистительных сооружениях. Надо отметить, что, несмотря на эффективность водоочистки, время от времени возникают проблемы, которые сказываются на негативном воздействии загрязняющих веществ.

На площади находятся /есть/ две реки, Мареш и Луда Яна, и несколько ручьев (Рис.1). Луда Яна (протяженность реки 70 км, бассейн - 685 кв.км.) является самой крупной рекой в регионе. Свой исток она берет из долины Панагюриште и впадает в Марицу, самую крупную реку Болгарии, протекающую через Грецию и Турцию (река Эврос) в Эгейское море, где образуются экологически важные преувлажненные земли (дельта реки Эврос). Трансграничное перемещение загрязняющих веществ по этой реке является международно-признанной экологической проблемой.

Мареш - небольшая река, протяженностью примерно 10 км. Она берет свой исток у Восточного Отвала, протекает по гористой местности и впадает в Луду Яну у города Панагюриште (Кирич, 2002).

3. Эксперименты и методы

Натурные исследования

Отбор проб

Отбор проб воды проведен в мае 2007 г., во время паводка. Этот период был выбран как раз после шедших две недели проливных дождей (102 л/м²) и очистительные сооружения не справлялись с огромным потоком дренажных вод. Станции отбора проб располагались в точках Мг1 и Мг2 на обоих рукавах реки Мареш, и в LYa1 на реке Луда Яна, которые представляют референтные станции. Источниками загрязнений являлись Ва1, небольшое озеро с дренажными водами из Восточного Отвала, а также точки Мг3, Мг4, Мг5, LYa2 и LYa3 (Рис. 1), отчитывающие загрязнение по течению рек.

Сохранение проб

Примерно 1.5 л проб воды было собрано на каждой станции. Собранная вода проходила фильтрацию через мембранные фильтры Millipore. Кислотность очищенной таким образом воды с целью ее сохранности доводили до pH < 2.0 с помощью 2 мл 65% раствора азотной кислоты. Пробы содержались в полиэтиленовых бутылках при температуре не более 4°C. Фильтры с осажеными на них частицами были осушены до постоянного веса и, в конечном счете, были обработаны 65%-ным раствором азотной кислоты при температуре 200°C.

Физико-химические измерения

Температура, pH, окислительно-восстановительный потенциал, проводимость, щелочность и растворенный кислород определялись на месте с помо-

щью портативного измерителя Multi 340i, при этом на приборах WTW использовались калиброванные термокомпенсированные электроды. (Табл.1).

Химический анализ нутриентов

Концентрация NO₂⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ и PO₄³⁻ также измерялась на месте с помощью переносного спектрофотометра NOVA 60 компании Merck и испытательных наборов Спектроквант (Spectroquant®) (Табл.1).

Лабораторные исследования

Концентрации основных ионов K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, а также SO₄²⁻ и SiO₂ в пробах воустанавливались с помощью спектрофотометра NOVA 60 компании Merck и испытательных наборов Спектроквант (Spectroquant®) (Табл.1).

Суммарные концентрации металлов Fe, Mn, Cu, Zn, Al и As в пробах воды и в пробах взвесей устанавливались с помощью атомно-абсорбционной спектрометрии, а именно спектрометра с пламенной атомизацией SpectrAA 200 фирмы Varian, тогда как для обнаружения остатков кадмия и свинца применялась графитовая печь GTA 100-640Z этой же фирмы. Относительное стандартное отклонение при замерах составляло 3.0- 6.5.

Термодинамическое моделирование

Термодинамическая модель, основанная на ионной ассоциации и обеспечиваемая компьютерной программой PHREEQC версии 2.14.3 использовалась для моделирования растворенных неорганических форм элементов в исследуемых водах. Концентрации форм элементов и их соотношения определены на основе предположения термодинамического равновесия только в процессах комплексообразования в рассматриваемых системах. Комплексообразование определялось с помощью формулы действия масс и соответствующей константой образования. Стехиометрическая константа образования K^{*} каждого комплекса в решении устанавливалась с помощью коэффициентов активности (γ) простых (Meⁿ⁺, L^{m-}) и комплексных (M_iL_j) ионов и термодинамической константы K⁰ при нулевой ионной силе (Turner et al. 1981):

$$* = \frac{[M_i L_j]}{[M][L]^j} = K^0 \cdot \gamma_M^i \cdot \gamma_L^j / \gamma_{M_i L_j} \quad (1)$$

Коэффициенты активности всех возможных простых и сложных видов рассчитывались с помощью обобщенной теории Дебая-Хюккеля (Davies 1962)

$$\lg \gamma_i = -Az_i^2 \left[\frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0.3I \right] \quad (2)$$

где A - зависящая от температуры константа Дебая-Хюкеля, z^i - показатель заряда иона, а I - суммарная ионная сила раствора.

Экспериментальные данные об общем содержании основных, малых и следовых элементов (Xt) использовались в расчетах материального равновесия системы.

$$[X_i] = [X_{free}] + \sum [X_{i\ complex}] \quad (3)$$

Окислительно - восстановительные процессы (Fe^{2+}/Fe^{3+} ; Cu^+/Cu^{2+} ; $Mn^{2+}/Mn^{3+}/Mn^{4+}/Mn^{6+}/Mn^{7+}$) в системе предсказывались с помощью окислительно-восстановительной пары O^0/O^{2-} . Последняя использовалась в моделировании поверхностных вод с высоким содержанием кислорода (Burne 2002, Glasby and Shultz 1999, Landing and Lewis 1991, Sracek et al. 2004; Teravitcharova et al. 2008, Turner et al. 1981). Исследуемые воды на самом деле содержали много кислорода (7.2-8.8 мг/л O_2), образуя тем самым прекрасные условия для окисления сернистых руд. (Bain et al. 2000, Salomons 1995; Williams and Smith, 1998).

Расширенная база данны *sst2008.dat* была использована. (Таблица 2)

4. Результаты и дискуссии

Происхождение вод, геохимические и атмосферные факторы, а также человеческая деятельность влияют на физико-химические характеристики природных вод, содержащих неустойчивые неорганические и органические формы элементов. Химическое поведение металлов и их форм зависит от аниона (напр., OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , $H_nPO_4^{n-3}$ ($n=0,1,2$), NO_2^- , NO_3^-) и органического (например, гуминовая кислота) содержимого, а также от свойства металла преимущественно координироваться с некоторыми из них. В настоящем исследовании рассматривались лишь неорганические химические формы элементов.

Геологический характер залежей медных руд региона Асарел-Медет заключался в сильном воздействии на физико-химические характеристики речных вод в сезон сильных ливневых дождей. Разные опорные станции отбора проб (Mr1, Mr2 и LYa1) показывали различные физико-химические харак-

теристики. Воды на станциях Mr1 и LYa1 обладали отрицательным окислительно-восстановительным потенциалом (Eh), низким содержанием соли, низкой проводимостью и высокой щелочностью. Воды на Mr1 (станция была расположена на некотором отдалении от других опорных станций) имели самый высокий pH (8.8), что показывает разницу в вычисленных формах элементов. Воды на Mr2 показывали явный отпечаток дренажных вод, кислотный характер и высокую проводимость. Самое низкое значение pH и самый высокий окислительно-восстановительный потенциал наблюдались в источнике загрязнений (станция Ba1). Воды на станциях Mr3, Mr4, Mr5, LYa2 и LYa3 имели сильный отпечаток дренажных вод, но наблюдалась тенденция медленного восстановления вниз по течению. Все исследуемые воды имели высокое содержание кислорода (7.2 - 8.8 мг/л O_2 (растворенный кислород)) (Табл.1)

Самые высокие концентрации нутриентов (NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} и SiO_4^{4-}) обнаружались на станции Ba1, низкие концентрации - на опорных станциях Mr1, Mr2 и LYa1. Надо отметить, что на вышеназванных станциях отмечалось значительный рост содержания нутриентов. Как было обнаружено, азот, кремний и фосфор обладали различным химическим поведением. В системе преобладали простые азотные формы (NO_2^- , NO_3^- , и NH_4^+). Формы $H_4SiO_4^0$ доминировали в исследуемых водах. Небольшое количество $H_3SiO_4^-$ наблюдалось в щелочных водах (Рис.2). Напротив, в системе вычисленных различных комплексных фосфорных форм, преобладали при этом формы $AlPO_4^0$, $Al_2(OH)PO_4^{2+}$ и $Al_2(OH)_2PO_4^+$ (Рис. 2).

Исключение составила станция Mr1, обладающая самым высоким показателем pH (8.8), в которой наблюдались соединения HPO_4^{2-} , $CaPO_4^-$, $CaHPO_4^0$ и $MgHPO_4^0$. На станции Ba1 с самым высоким содержанием Fe (21.9 мг/л) и самым низким содержанием pH 3.1 наблюдались формы $FeHPO_4^+$, $FeH_2PO_4^{2+}$ и $H_2PO_4^-$.

Концентрации основных компонентов в исследуемых водах зависели от геохимии региона. Самая высокая концентрация Mg^{2+} и SO_4^{2-} наблюдалась в загрязненных водах (станция Ba1) и медленно снижалась вниз по течению. Концентрация Ca сильно колебалась по сравнению с K, Na and Cl⁻ (табл.1). K и Na существовали, главным образом, в форме свободных ионов Me^+ во всей речной системе

Таблица 1. Загрязнение вод в реках Мареш и Луда Яна (однодневный отбор проб в мае 2007)

Stations	Опорные станции			Дренаж	Станции для отбора проб в водах, в которые попадают воды их шахт				
	Mr1	Mr2	LYa1	Ba1	Mr3	Mr4	Mr5	LYa2	LYa3
Физико-химические характеристики									
Температура, °C	17.7	18.5	16.2	17.5	18.7	18.4	18.3	17.1	16.4
pH	8.80	5.84	7.00	3.10	3.82	4.10	3.85	4.40	6.70
Окислительно-восстанов. потенциал, мВ	-125	63	-19	206	164	150	159	129	21
Conductivity, $\mu\text{S/cm}$	302	716	129	4700	2170	1674	1185	454	247
Alkalinity, mg/l	43	<10	48	10	<10	<10	<10	<10	<10
O ₂ , mg/l	7.2	7.8	8.6	8.1	8.0	7.2	8.4	8.8	8.4
Основные растворенные компоненты									
Cl, mg/l	11.9	6.5	3.5	6.6	6.5	5.7	6.2	3.9	4.9
SO ₄ ²⁻ , mg/l	67	410	45	5500	2000	1230	900	290	100
K, mg/l	2.0	1.5	1.9	6.5	4.0	2.9	2.8	2.9	5.4
Na, mg/l	2	7	6	7	7	8	5	7	6
Ca, mg/l	18	78	9	23	91	100	59	24	18
Mg, mg/l	5.8	65.6	1.8	234	26.2	56.6	31.1	9.2	5.3
Растворенные нутриенты									
PO ₄ , $\mu\text{mol/l}$	0.32	0.32	0.53	0.32	0.32	0.32	1.05	1.05	0.42
NO ₂ , $\mu\text{mol/l}$	<0.22	<0.22	1.96	11.3	<0.22	<0.22	3.48	2.17	3.48
NO ₃ , $\mu\text{mol/l}$	<14.4	163	91.9	674	466	342	282	156	169
NH ₄ , $\mu\text{mol/l}$	2.22	2.22	2.78	23.9	7.78	5.00	4.44	<0.56	11.7
SiO ₂ , $\mu\text{mol/l}$	314.48	316.6	235.43	1179.35	645.15	510.13	474.73	294.95	270.75
Малые растворенные элементы									
Al, mg/l	<0.10	<0.10	<0.10	431	110	91.4	68.4	16.5	<0.10
Fe, mg/l	<0.2	<0.2	<0.2	21.9	0.68	0.43	3.8	0.96	<0.2
Mn, mg/l	0.01	2.42	0.01	36.9	15.1	8.64	4.08	1.44	0.41
Cu, mg/l	<0.03	2.19	0.13	274	100.3	61.6	43.9	11.7	2.14
Zn, mg/l	0.01	0.36	0.01	6.66	2.46	1.65	1.04	0.30	0.09
Cd, $\mu\text{g/l}$	<0.1	3.66	<0.1	85	25.6	25.2	10.9	3.06	0.89
Pb, $\mu\text{g/l}$	<1.0	<1.0	<1.0	1.41	<1.0	3.65	<1.0	1.0	<1.0
Малые элементы в виде твердых частиц									
SPM, mg/l	0.80	5.3	5.0	4.40	32.7	7.2	25.2	45.4	18.0
Al, mg/l	0.02	0.30	0.38	0.24	3.27	0.49	0.84	2.14	4.58
Fe, mg/l	0.03	0.25	0.20	0.13	0.89	0.32	1.77	0.79	1.04
Mn, mg/l	0.01	0.01	0.04	0.02	0.04	0.03	0.02	0.02	0.01
Cu, mg/l	<0.002	0.03	0.02	0.05	1.93	0.04	0.06	0.04	0.63
Zn, $\mu\text{g/l}$	1.0	2.0	2.0	2.0	1.6	2.0	3.0	4.0	6.0
Cd, $\mu\text{g/l}$	<0.01	0.02	<0.01	0.21	0.06	0.01	0.02	0.01	0.02
Pb, $\mu\text{g/l}$	0.18	0.48	0.49	0.21	2.29	0.50	1.09	1.31	1.89

Таблица 2. Термодинамическая база данных sst2008.dat

Соединения	Na	K	Mg	Ca	Al	Fe	Mn	Cu	Zn	Cd	Pb
Свободные ионы											
Me ⁺ⁿ	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Гидроксидные комплексы											
MeOH ⁿ⁻¹	(a)	(a)	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Me(OH) ₂ ⁿ⁻²					+	+	+	+	+	+	+
Me(OH) ₃ ⁿ⁻³					+	+	+	+	+	+	+
Me(OH) ₄ ⁿ⁻⁴					+	+	+	+	+	+	+
Me ₂ (OH) ₂ ⁿ⁻¹							+	+	+	+	+
Me ₂ (OH) ₂ ²ⁿ⁻²					(b)	+		+			
Me ₂ (OH) ₃ ²ⁿ⁻³							+				
Me ₃ (OH) ₄ ³ⁿ⁻⁴					(b)	+		+			+
Me ₄ (OH) ₄ ⁴ⁿ⁻⁴			(a)						+	+	
Карбонатные комплексы											
MeHCO ₃ ⁿ⁻¹	+		+	+			+	+	+	+	+
MeCO ₃ ⁿ⁻²	+		+	+	(c)	+	+	+	+	+	+
Me(CO ₃) ₂ ⁿ⁻⁴						+		+		+	+
Me(CO ₃) ₃ ⁿ⁻⁶										+	
Me ₂ (OH)CO ₃ ⁿ⁻³											
Me ₂ (OH) ₂ CO ₃ ⁿ⁻⁴					(b)	+		+			+
Me ₃ (OH) ₄ HCO ₃ ⁿ⁻⁵					(b)						
Сульфатные комплексы											
MeHSO ₄ ⁿ⁻¹					+(b)	+					
MeSO ₄ ⁿ⁻²	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Me(SO ₄) ₂ ⁿ⁻⁴					+						
Me(SO ₄) ₃ ⁿ⁻⁶									+	+	
Me(SO ₄) ₄ ⁿ⁻⁸									+	+	
Хлоридные комплексы											
MeCl ⁿ⁻¹	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	+	+	+	+	+	+
MeCl ₂ ⁿ⁻²						+	+	+	+	+	+
MeCl ₃ ⁿ⁻³						+	+	+	+	+	+
MeCl ₄ ⁿ⁻⁴								+	+	+	+
MeOHCl ⁿ⁻²									+	+	
Нитратные комплексы											
MeNO ₃ ⁿ⁻¹	(a)	(a)		+		+	+	+	+	+	+
Me(NO ₃) ₂ ⁿ⁻²							+	+	+	+	+
Me(NO ₃) ₃ ⁿ⁻³											+
Me(NO ₃) ₄ ⁿ⁻⁴											+

Нитритные комплексы												
MeNO_2^{n-1}							+	+	+	+	+	+
$\text{Me}(\text{NO}_2)_2^{n-2}$							+		+	+	+	+
$\text{Me}(\text{NO}_2)_3^{n-3}$							+				+	+
Фосфатные комплексы												
MePO_4^{n-3}	(a)	(a)	+	+	(b)						+	
$\text{Me}_2\text{PO}_4^{2n-3}$	(a)	(a)			(b)							
MeHPO_4^{n-2}		+	+	+	(b)	+	+	+	+	+	+	+
$\text{Me}_2\text{HPO}_4^{2n-2}$	(a)	(a)										
$\text{MeH}_2\text{PO}_4^{n-1}$	(a)	(a)	+	+	(b)				+	+	+	
$\text{MeH}_3(\text{PO}_4)_2^{n-3}$			(a)						+	+	+	
$\text{MeH}_4(\text{PO}_4)_2^{n-2}$			(a)	(b)	(b)	+			+	+	+	
$\text{Me}_2(\text{OH})\text{PO}_4^{n-4}$					(b)							
$\text{Me}_2(\text{OH})_2\text{PO}_4^{n-4}$					(b)							
Кремниевые комплексы												
$\text{MeH}_2\text{SiO}_4^{n-2}$			(a)	(a)								
$\text{MeH}(\text{H}_2\text{SiO}_4)^{n-1}$			(a)	(a)	(b)							
$\text{MeH}_2(\text{H}_2\text{SiO}_4)_2^{n-2}$			(a)	(a)								
Прим.:	+	Термодинамические данные в sst2005.dat						Дополн.термодинамические данные				

(a) (CHEAQS база данных); (b) (NIST, 2003); (c) (Turner et al, 1981)

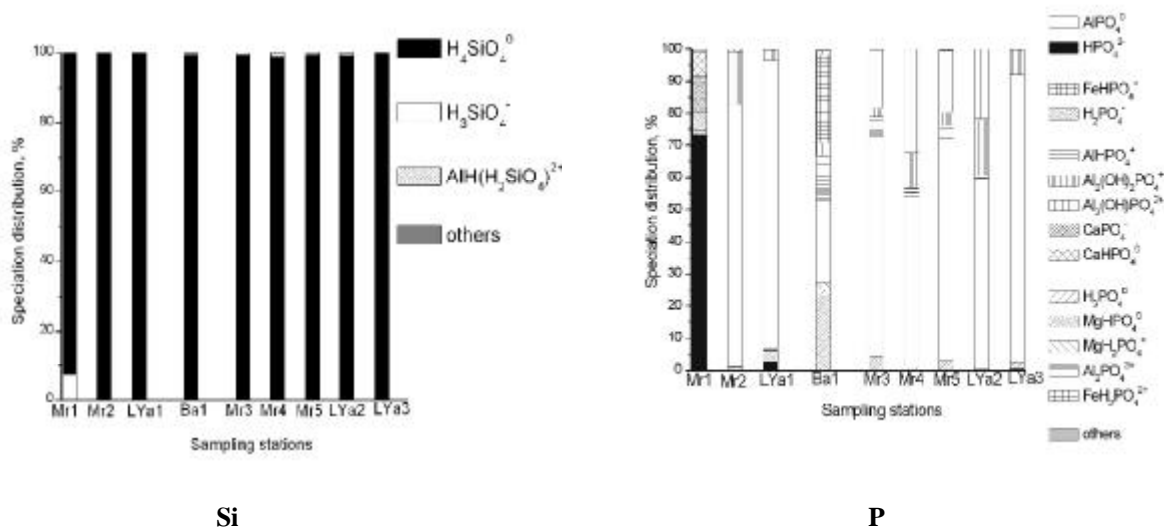


Рис. 2 Распределение соединений кремния и фосфора в пробах воды, взятых на станциях из рек Мареша и Луда Яны

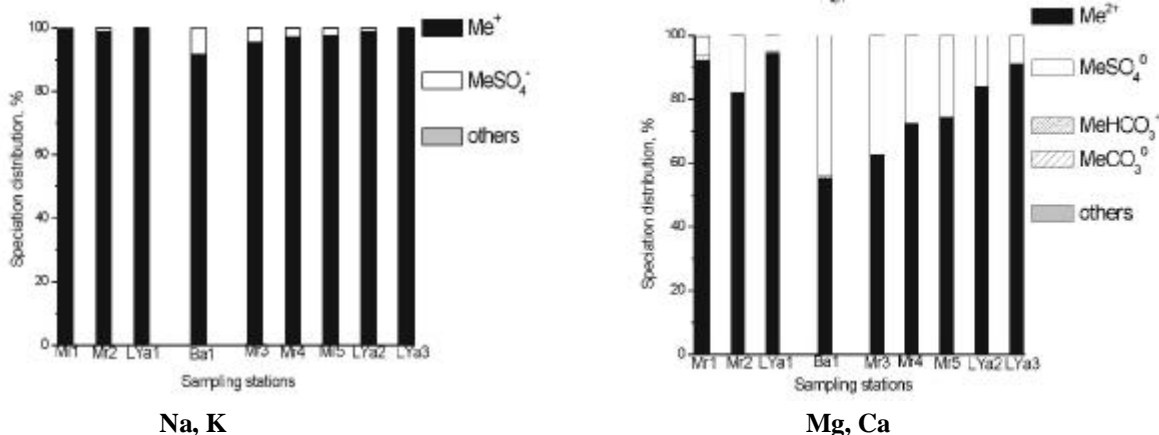


Рис. 3 Распределение соединений основных металлов в пробах воды, взятых на станциях из рек Мареша и Луда Яны

и только 4-11 % формы MeSO_4^- были вычислены (рис. 3). Ионы SO_4^{2-} больше всего влияли на кальция и магния.

Таким образом, в загрязненных (станция Ba1) и пораженных водах (станция M3) были просчитаны почти равные соотношения форм свободного Me^{2+} и MeSO_4^0 (Рис. 3).

Были установлены высокие концентрации исследуемых следовых элементов Fe, Al, Mn, Cu, Zn, Cd и в реках Мареш и Луда Яна (Табл.1). Эти концентрации были сравнимы с соответствующими концентрациями (например, Fe 0.6-1460 мг/л, Al 0.02-128 мг/л, Mn 0.004-6.1 мг/л, Cu 0.007-530 мг/л, Zn 0.03-5640 мг/л), измеренными в других шахтных водах (Banks, D. 1997, Salomons, W. 1995)). В пробах на всех станциях был обнаружен мышьяк в концентрации менее 0.01 мг/л (предельно допустимая концентрация), поэтому его мы не стали рассматривать. Последовательный ряд металлов, которыми загрязнялась вода в нашем исследовании, приведен ниже: $\text{Al} \approx \text{Cu} > \text{Mn} > \text{Fe} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cd}$. Станция Ba1 являлась источником больших концентраций растворенных металлов.

В отличие от основных элементов и нутриентов, следовые элементы показали большее разнообразие форм. Расчетные концентрации Fe^{2+} и Cu^+ были очень низкими, так что лишь Fe^{3+} и Cu^{2+} доминировали в рудниковых зонах (Levy et al., 1997; Williams and Smith, 1998; Balistrieri et al., 2003; Balistrieri et al., 2007) и были приняты во внимание в нашем исследовании. В слегка кислых водах ионы Mn^{2+} окисляются и превращаются в Mn^{3+} и Mn^{7+} , которые неустойчивы в природных поверх-

ностных водах (ATSDR, 2000). По этой причине и из-за pH в водах, отобранных на станции Ba1 и других станциях вниз по течению, эти соединения включили в расчеты. Вопреки тому факту, что соединения $[\text{Mn}^{7+}\text{O}_4]^-$ быстро восстанавливаются до Mn^{2+} в кислых водах и до MnO_2 в нейтральных и щелочных водах, последние не были включены в расчеты вследствие отсутствия данных.

Формы свободного Cu^{2+} и CuSO_4^0 были основными загрязняющими факторами в исследуемых водах. На станциях Ba1 и M3 они были почти в равных соотношениях (1:1), а Cu^{2+} преобладали вниз по течению. Различные pH и суммарные концентрации элементов обуславливали различного распределения форм элементов в стандартных и загрязненных станциях. В водах, отобранных на станции LYa1, доминировали почти в равных соотношениях формы свободного Cu^{2+} и CuCO_3^0 , но значительные количества CuOH^+ и $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$ были вычислены тоже. На станции M1 не было найдено свободных Cu^{2+} , но были вычислены CuCO_3^0 , $\text{Cu}(\text{OH})_n^{2-n}$ ($n=1,2$) $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ и CuOHCO_3^+ . На станции M2, где отсутствовали формы CuCO_3^0 , появлялись формы CuSO_4^0 «в сопровождении» с преобладающими свободными ионами Cu^{2+} (рис.4).

В отличие от меди, железа не было в свободном состоянии Fe^{3+} в исследуемой системе. Четыре гидроксильных форм FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ и $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ и две сульфатные формы FeSO_4^+ и $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ установлены типичными для этих вод. $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ преобладало во всей систем, кроме станций Ba1 и M1. Небольшое число форм FeOH_2^+ было найдено вниз по течению в водах, в которых попадали

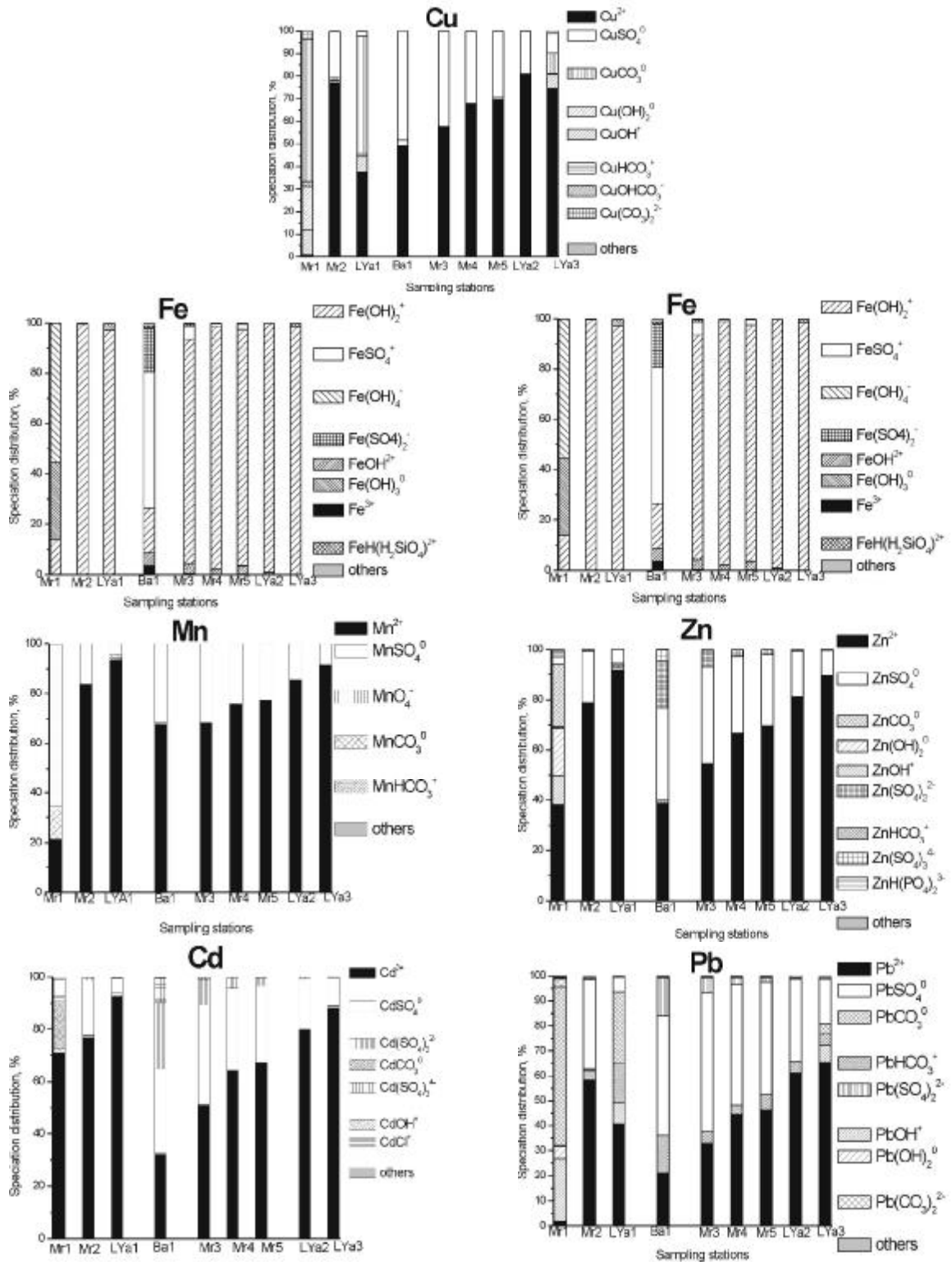


Рис.4 Распределение соединений следовых металлов в водах из проб, отобранных на станциях из рек Мареш и Луда Яна.

воды из шахт. В опорной станции Mr1 замерялись две преобладающие формы - $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$. В источнике загрязнений Ba1 были измерены две сульфатные формы FeSO_4^+ и $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ вследствие высокого содержания ионов SO_4^{2-} , и две формы фосфора FeHPO_4^- и $\text{FeH}_2\text{PO}_4^2-$ (преобладали в ряде фосфорных соединений), вдобавок к небольшому количеству свободных ионов Fe^{3+} и $\text{FeH}(\text{H}_2\text{SiO}_4)^{2+}$ (Рис.2 и 4).

Преобладающие сульфатные формы $\text{Al}(\text{SO}_4)^+$, за которыми следовали свободные ионы Al^{3+} и $\text{Al}(\text{SO}_4)_2^-$, были вычислены в источнике загрязнений (Ba1), а также в водах, в которые попадали шахтные воды (Mr3-Mr5 и LYa2) (рис. 4). AlPO_4^0 , гидроксильные формы $\text{Al}(\text{OH})_3^0$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ и AlOH^{2+} были вычислены в опорных станциях Mr1, Mr2 и LYa1, а также в LYa3.

Свободные ионы Mn^{2+} доминировали во всех исследуемых водах. В загрязненном источнике и в водах, в которые попадали шахтные воды, формы MnSO_4^0 выросли до 35-38%. В опорной станции Mr1 неустойчивые соединения MnO_4^- были объявлены преобладающими, за ними следовали равные концентрации форм Mn^{2+} и MnCO_3^0 . (Рис.4).

На всех станциях доминирующими были свободные ионы Zn^{2+} , за которыми следовали формы ZnSO_4^0 . Исключением стала станция Mr1, где были обнаружены значительные количества форм ZnCO_3^0 , ZnOH^+ и $\text{Zn}(\text{OH})_2^0$. На станции Ba1 в почти равных количествах найдены формы ZnSO_4^0 и $\text{Zn}(\text{SO}_4)_2^-$. В водах, в которые попали шахтные воды, (станции Mr3-Mr5) появились две другие формы $\text{Zn}(\text{SO}_4)_2^-$ и $\text{Zn}(\text{SO}_4)_3^{4-}$. (Рис.4).

Кадмий повел себя так же, как цинк. В системе доминирующими определили свободных ионов кадмия Cd^{2+} , за которым последовали формы $\text{Cd}(\text{SO}_4)^0$. Формы $\text{Cd}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ и $\text{Cd}(\text{SO}_4)_3^{4-}$ также были найдены в источнике загрязнений (Ba1) и в водах, в которые попадали шахтные воды. (Рис.4).

На опорных станциях были обнаружены свободные ионы Pb^{2+} и формы PbCO_3^0 , PbHCO_3^+ и $\text{Pb}(\text{OH})^+$. Исключение составила станция Mr1, где не было свободных ионов Pb^{2+} . На станции Mr2 сульфатные формы преобладали над карбонатными. В источнике загрязнений и в водах, в которые попадали шахтные воды (M3-M5), преобладали формы PbSO_4^0 и $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^-$. Вниз по течению, концентрация этих форм уменьшалась, тогда, как концентрация свободных ионов Pb^{2+} увеличивалась.

Небольшое количество PbHCO_3^+ было найдено во всей системе (Рис. 6g)

Концентрация растворенных металлов по всей системе была выше соответствующей концентрации металлов в суспендированном материале. (Таблица 1). Исследование суспендированного материала показало, что физико-химические характеристики (химический состав, химическое соединение, pH) вод вниз по реке, а также физические параметры, как расход, размер зерна, происхождение взвешенных частиц и т.д. сильно влияет на содержание следовых элементов. Порядок следования средних концентраций металлов в суспендированном материале был таков $\text{Al} > \text{Fe} > \text{Cu} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cd}$, в то время как последовательность усредненных суммарных концентраций металлов была такова: $\text{Cu} > \text{Al} > \text{Mn} > \text{Fe} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cd}$.

5. Выводы

Результаты экспериментов данного исследования в сочетании с термодинамическим моделированием неорганических химических форм элементов на основе новой базы данных sst2008.dat показало, что продолжительные ливневые дожди обусловили значительное загрязнение речных вод в регионе медных рудников Асарел-Медет в Болгарии. Небольшое озеро (станция Ba1) служило основным источником загрязнений. Кислотные условия в этом озере и на других станциях, расположенных вниз по течению, обуславливали доминирование растворенных металлических форм.

На станциях обнаруживались высокие уровни SO_4^{2-} , Cu, Mg, Al, Mn и Fe. Повышенная концентрация ионов SO_4^{2-} привела к их конкурентоспособности в процессах образования комплексов. В отличие от речных вод, в которые не попадают шахтные воды, в речных водах, страдающих от попадания в них шахтных вод, и в источниках загрязнений появлялись комплексные сульфатные формы элементов основных и следовых металлов за счет свободных форм Me^{2+} . Процентное отношение свободного металла, которое является более токсичным, росло вниз по течению станции Ba1.

Следовые элементы уменьшались вниз по течению, главным образом, вследствие разбавления, поглощения и выпадения в осадок. Способность воды к самоочищению росла посредством pH в следующей последовательности: $\text{Fe} > \text{Al} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cd}$.

Благодарность авторов: Авторы благодарны компании Асарел-Медет АД за их содействие в поле-

вых исследованиях и Национальному фонду науки Болгарии за финансовую поддержку (Грант No DO-02-82/2008).

Литература

ATSDR (Агентство по токсическим болезням и реестру заболеваний), 2000. “Проектный токсикологический паспорт марганца, Министерство здравоохранения и социальных услуг, Публичная служба здравоохранения, Атланта, США”. Интернет-сайт:

<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp151.html>

ATSDR (Агентство по токсическим болезням и реестру заболеваний), 2003а. “Проектный токсикологический паспорт кадмия, Министерство здравоохранения и социальных услуг, Публичная служба здравоохранения, Атланта, США”. Интернет-сайт:

<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp5.html>

ATSDR (Агентство по токсическим болезням и реестру заболеваний), 2003б. Проектный токсикологический паспорт свинца, Министерство здравоохранения и социальных услуг, Публичная служба здравоохранения, Атланта, США”. Интернет-сайт:

<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp13.html>

ATSDR (Агентство по токсическим болезням и реестру заболеваний), 2003б. Проектный токсикологический паспорт меди, Министерство здравоохранения и социальных услуг, Публичная служба здравоохранения, Атланта, США”. Интернет-сайт:

<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp132.html>

ATSDR (Агентство по токсическим болезням и реестру заболеваний), 2003б. Проектный токсикологический паспорт цинка, Министерство здравоохранения и социальных услуг, Публичная служба здравоохранения, Атланта, США”. Интернет-сайт:

<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp60.html>

Bain, J.G., Blowes, D.W., Robertson, W.D., Frind, E.O., 2000. “Modelling of sulphide oxidation with reactive transport at a maine drainage site”. („Моделирование окисления сульфида с реактивным перемещением в местах основного дренирования вод”) Журнал „Гидрология загрязнений”, т. 41, сс. 23-47.

Balistrieri, L. S., Seal, R. R., Piatak, N. M., Paul, B., 2007. “Assessing the concentration, speciation, and toxicity of dissolved metals during mixing of acid-mine drainage and ambient river water downstream of the Elizabeth Copper Mine, Vermont, USA”(«Оценка концентрации, состава и токсичности растворенных металлов во время смешивания дренируемых кислых шахтных вод с местной речной системой на медных рудниках Элизабет в штате Вермонт, США» Applied Geochemistry (журнал «Прикладная геохимия»), т 22, сс 930–952.

Bhattacharya, A., Routh, J., Jacks, G., Bhattacharya, P., Morth, M., 2006. “Environmental assessment of abandoned mine tailings in Adak, Vasterbotten district (northern Sweden)” («Экологическая оценка хвостов заброшенных шахт в Адак, округ Вастерботтен (северная Швеция)»). Applied Geochemistry, (журнал «Прикладная геохимия»), т 21, сс 1760–1780.

Byrne, R. H., 2002. “Inorganic speciation of dissolved elements in seawaters: the influence of pH on concentration ratios”. («Состав неорганических химических соединений, растворенных в морских водах: влияние pH на уровни концентрации»). Geochem. Trans., т 3, вып. 2, сс. 11-16

Caruso, J. A., Montes-Bayon, M., 2003. “Elemental speciation studies - new directions for trace metal analysis”. («Исследование элементного состава - новое направление анализа содержания следовых металлов») Ecotox. Environ. Safety - Экоотоксичная экологическая безопасность, т 56, сс. 148-163.

Charlton S.R., Parkhurst D.L., 2002. PhreeqcI-A

graphical user interface to the geochemical model PHREEQC: U.S. Geological Survey Fact Sheet FS-031-02. («PhreeqcI-A - графический пользовательский интерфейс геохимической модели PHREEQC: справочный материал FS-031-02 геологоразведки США »)

- CHEAQS database, («База данных CHEAQS») Ин-тернет-сайт: http://home.tiscali.nl/cheaqs_database.html
- Davies C.W., 1962. "Ion association". («Ионная ассоциация») London: Butterworths.
- Dietrich, A. M., Jensen, J. N., da Costa W. F., 1996. "Chemical species". («Химические соединения») Water Environ. Res., («Водная экология») т 68, вып. 4, сс. 391-405.
- Glasby, G. P., Schulz, H. D., 1999. "EH, pH diagrams for Mn, Fe, Co, Ni, Cu and As under seawater conditions: Application of two new types of EH, pH diagrams to the study of specific problems in marine geochemistry". («EH, pH- диаграммы Mn, Fe, Co, Ni, Cu и As в условиях морской воды: применение двух новых типов EH, pH – диаграмм в исследовании особых проблем морской геохимии») Aquatic Geochem., («Гидрогеохимия») т. 5, сс. 227-248
- Kirin, D.A., 2002. "Biodiversity and ecological characteristics of the helminth communities in *Barbus tauricus cyclolepis* from Luda Yana river, Bulgaria". («Биопробнообразие и экологические характеристики сообщества гельминтов в *Barbus tauricus cyclolepis* в реке луда Яна, Болгария»), Comptes Rendus de l'Academie Bulgare des Sciences, т. 55, сс. 5-9
- Kot, A., Namiesnik, J., 2000. "The role of speciation in analytical chemistry". («Роль химического состава в аналитической химии») Trends in Anal. Chem., т. 19, вып. 2-3, сс. 69-79.
- Landing, W.M., Lewis, B.L., 1991»"Thermodynamic modeling of trace metal speciation in the Black Sea". («Термодинамическое моделирование химического состава следовых металлов в Черном море») Black Sea Oceanography - Океанография Черного моря, с. 125-160.
- Levy, D. B., Custis, K.H., Casey, W.H., Rock, P.A., 1997. "A comparison of metal attenuation in mine residue and overburden material from abandoned copper mine". («Сравнение ослабления воздействия металлов в шахтных остатках и вскрышных материалах покинутых медных рудников») Applied Geochemistry, («Прикладная геохимия»), т.12, сс. 203-211.
- Millero, F. J., 1990. "Marine solution chemistry and ionic interactions". («Химия морских растворов и ионные взаимодействия») Mar. Chem («Морская химия», т. 30, вып. 1-3, сс. 205-229.
- Millero, F.J. 1992. "Stability constants for the formation of rare earth inorganic complexes as a function of ionic strength". («Константы устойчивости в образовании редкоземельных неорганических комплексов в качестве функции ионной силы») Geochim. Cosmochim. Acta, т. 56, сс. 3123–3132.
- Morel, F.M.M., Reinfelder, J.R., Roberts, S.B., Cham-berline, C.P., Lee, J.G., Yee, D., 1994. "Zinc and Carbon co - limitation of marine phytoplankton". («Соограничение цинка и углерода в морском фитопланктоне») Nature («Природа»), т. 369, сс. 740-742.
- "NIST Standard Reference Database" («Справочная база данных стандарта NIST»), 46 версия 7.0, A.E. Martell, R.M. Smith (eds.), NIST, Gaithersburg, USA, 2003
- Parkhurst, D.L., Thorstenson, D.C., Plummer, L.N., 1985. "PHREEQE: A computer program for geochemical calculations", ("PHREEQE: компьютерная программа геохимических расчетов") Отчет USGS/WRI-80-96 USGS, Reston, VA.
- Peterson, S.R., Hostetler, C.J., Deutsch, W.J., Cowan, C.E., 1987. "MINTEQ user's manual", («Руководство по пользованию MINTEQ») Отчет NUREG/CR-4808, PNL-6106, Комиссия США по ядерным нормативам, Вашингтон, округ Колумбия - U.S. Nuclear Regulatory Commission, Washington, D. C.
- Pitzer K.S., 1990, "Activity coefficients in Electrolyte Solutions", («Коэффициенты активности в растворах электролитов») 2-ое издание, CRC Press.
- Rabadjeva D., Tepavitcharova S., Todorov T Das-senakis M., Paraskevopoulou V, Petrov M., 2008. "Chemical Speciation in Mining Affected River Waters". («Химический состав соединений в речных водах, в которые попадают воды из шахт») Экологический мониторинг и оценка - Environmental Monitoring and Assessment, DOI 10.1007/s10661-008-0634-6
- Routh, J., Ikramuddin, M., 1996, "Trace-element geo-chemistry of Onion Creek near Van Stone lead-zinc mine (Washington, USA) - Chemical analysis and geochemical modeling". («Геохимия следовых элементов в Анион Грик около свинцово-цинкового рудника Ван Стоун (Вашингто, США)») Chemical Geology - («Химическая геология»), т.133, сс. 211-224.

- Salomons, W., 1995. "Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention". («Экологическое влияние металлов в результате рудниковых работ») *J. Geochem. Explor.* («геохимические исследования»), т.52, сс. 5-23.
- Shum, M., Lavkulich, L., 1999. "Speciation and solubility relationships of Al, Cu and Fe in solutions associated with sulfuric acid leached mine waste rock". («Соотношения между химическим составом и растворимостью соединений Al, Cu и Fe в растворах, связанных с отходными породами, выщелоченными серной кислотой») *Environmental Geology* - («Экологическая геология»), т. 38, сс. 59-68.
- Stracek O., Bhattacharya, P., Jacks, G., Gustafsson, J.-P., Broemssen, M., 2004. "Behavior of arsenic and geochemical modeling of arsenic enrichment in aqueous environments". («Поведение мышьяка и геохимическое моделирование мышьячного обогащения в водной среде») *Applied Geochem.* - («Прикладная геохимия»), т.19, сс. 169-180
- Sunda, W.G., Hustman, S.A., 1998. "Interactive effects of external manganese, the toxic metals copper and zinc, and light in controlling cellular manganese and growth in a coastal diatom". («Интерактивные эффекты внешнего марганца, токсичных металлов меди и цинка и свет в регулировании клеточного марганца и рост прибрежных диатомовых водорослей») *Limnol. Oceanogr.*, т. 43, сс. 1467-1475.
- Теравитчарова С., Тодоров Т., Радиджиева Д., Дас-сенакис М., Параскевопулос В., 2009. "Chemical Speciation of Inorganic Pollutants in River - Estuary -Sea Water Systems". («Химический состав неорганических загрязнителей в устье-речно-морских водных системах») *Environmental Monitoring and Assessment* - («Экологический мониторинг и оценка»), т. 149 (1-4), сс. 251-260; DOI 10.1007/s10661-008-0199-4.
- Тодоров, Т., Радиджиева, Д., Теравитчарова С., 2006. "New thermodynamic database for more precise simulation of metal species in natural waters" («Новая термодинамическая база данных для более точного моделирования металлических соединений в природных водах») *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, - «Журнал университета химической технологии и металлургии» т. 41, сс. 97-102.
- Turner D.R., Whitfield M., Dickson A.G., 1981. "The equilibrium speciation of the salts components in fresh water and sea water at 25°C and 1 atm" («Равновесный химический состав компонентов соли в пресной и морской воде при 25 град.С и 1 атм.»). *Geochim. Cosmochim. Acta*, т. 45, вып. 6, сс. 855-881.
- Von Quadt A., 2005. "Geochronology and geodynamics of Late Cretaceous magmatism and Cu-Au mineralization in the Panagyurishte region of the Apuseni-Banat-Timok-Srednogorie belt, Bulgaria". («Геохронология и геодинамика позднего мелового магматизма и медно-алюминиевой минерализации в регионе Панагюриште пояса Апусени-Банат-Тимок-Среднегорье в Болгарии») *Ore Geology Reviews* - «Обзор рудной геологии» т. 27, сс. 95 -126
- Warnqvist B., Ingri N., 1971. "The HALTAFALL program - some corrections and comments on recent experience". («Программа HALTAFALL – ряд коррекций и комментариев по недавнему опыту») *Talanta*, т. 18, сс. 457-458.
- Westall J.C., Zachary J.L., M. Morel F.M., 1976. "MINEQL: A computer program for the calculation of chemical equilibrium compositions of aqueous systems", («MINEQL: компьютерная программа расчета химически сбалансированных соединений водных систем») MIT Technical Note TN-18 Parsons Lab., M.I.T., Cambridge, Mass.,
- Williams, T.M., Smith, B., 1998. "Hydrochemical characterization of acidic mine drainage at Iron Duke mine, Mazowe, Zimbabwe", («Гидрохимическая характеристика кислых сточных шахтных вод в шахте Айрон Дюк, Мазове, Зимбабве») *Environmental Geology*, («Экологическая геология»), т. 39, сс. 272-278.
- Wolery, T.J., Jackson, K.J., Bourcier, W.L., Bruton, C.J., Viani, B.E., Knauss, K.G., Delany, J.M., 1990. "Current status of the EQ3/6 software package for geochemical modeling, in: Chemical modeling of aqueous systems" («Текущий статус программного обеспечения EQ3/6 для химического моделирования в: Химическое моделирование в водных системах») II (Melchior, D.C., Bassett, R.L., eds.) A.C.S. Symp. Ser. No 416, Американское химическое общество, Вашингтон, округ Колумбия.