## Государственная публичная научно-техническая библиотека Сибирского отделения Российской академии наук Институт геоэкологии Российской академии наук

Серия «Экология» Издается с 1989 г. Выпуск 76

В.С. Путилина, И.В. Галицкая, Т.И. Юганова

## ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА НА МИГРАЦИЮ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА УЧАСТКАХ СКЛАДИРОВАНИЯ ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ

Аналитический обзор

#### ББК 38 93

Путилина В.С., Галицкая И.В., Юганова Т.И. Влияние органического вещества на миграцию тяжелых металлов на участках складирования твердых бытовых отходов = Influence of organic substance on heavy metal migration in municipal solid waste disposal sites: Аналит. обзор / ГПНТБ СО РАН; ИГЭ РАН. – Новосибирск, 2005. – 100 с. – (Сер. Экология. Вып. 76).

ISBN 5-94560-091-1

Настоящая работа — первое в нашей стране всестороннее изучение проблемы преобразования органического вещества в местах захоронения отходов и его влияния на миграцию тяжелых металлов. Работа представляет собой аналитический обзор современной отечественной и зарубежной литературы по указанной тематике. Рассмотрены источники органического вещества в местах захоронения отходов, морфологический состав отходов в различных климатических условиях. Детально описаны процессы деградации органического вещества с последовательным анализом фаз и стадий разложения, гумификация свалочных отходов, а также образование и окисление метана.

Наибольший интерес представляет процесс формирования фильтрата свалочных отложений: водный баланс, формирующий фильтрат; минеральный и органический состав фильтрата; миграция органического вещества со свалочным фильтратом; роль органического вещества в миграции химических элементов. Особое внимание обращено на изменение глинистых отложений, используемых в качестве уплотнителей в свалках, под воздействием органического вещества. Завершает обзор изучение загрязнения подземных вод в зонах влияния свалок.

В обзоре использовано 119 работ зарубежных (95) и отечественных (24) авторов, представлено 26 таблиц и 11 рисунков.

The present work is the first in our country all-round studying the problem of organic substance transformation in places of waste disposal and its influences on heavy metal migration. This work is an analytical review of modern domestic and foreign literature on the specified subjects. Sources of organic substance in waste disposal sites, morphological structure of waste in various climatic conditions are considered. Organic substance degradation processes with the consecutive analysis of phases and stages of decomposition, landfill waste humification, and also methane generation and oxidation are described in detail.

The greatest interest is the process of landfill deposit leachate formation: the water balance forming leachate; mineral and organic structure of leachate; organic substance migration with landfill leachate; a role of organic substance in chemical element migration. The special attention is payed to changes of the clay deposit used as densifier in landfills under influence of organic substance. Review is finished by the studying the ground water pollution in affected zone of landfill.

119 works of foreign (95) and domestic (24) authors is used and 26 tables and 11 figures is included in the review.

Ответственный редактор д-р геол.-минерал. наук Г.Н. Аношин

Обзор подготовлен к печати д-ром пед. наук О.Л. Лаврик канд. пед. наук Т.А. Калюжной М.Б. Зеленской

ISBN 5-94560-091-1 © Государственная публичная научно-техническая библиотека Сибирского отделения Российской академии наук (ГПНТБ СО РАН), 2005

### ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия вокруг мегаполисов и промышленных центров сформировалось значительное количество свалок твердых бытовых отходов (ТБО), как специально оборудованных (полигоны), так и стихийных, которые оказывают существенное влияние на экологическое состояние окружающей среды. Влияние свалок в значительной степени обусловлено поступлением компонентов, присутствующих в ТБО, большая часть которых относится к классу токсичных соединений. В связи с этим одним из важнейших вопросов является выяснение закономерностей миграции как токсичных, так и других химических соединений из свалки в окружающую среду. В настоящее время установлено, что весьма существенное влияние на миграционную способность химических элементов оказывает органическое вещество свалочных отложений. Благодаря его участию в различных физических, химических и биохимических процессах многие элементы, входившие в состав отходов, обнаруживаются впоследствии в подземных водах в заметных концентрациях даже на больших глубинах.

# Глава 1. МОРФОЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ

Органическое вещество поступает в свалку с бытовыми отходами либо формируется в процессе их трансформации уже в свалочном теле. Мощность слоя свалочных отложений при содержании органических компонентов до 50-60% может достигать десятков, а в отдельных случаях даже сотен метров /17/. Вещественный состав отходов зависит от характера источника их формирования и в большинстве случаев поликомпонентен. В составе ТБО обычно содержится до 30% органических веществ, способных к трансформации, 23% бумаги и картона, 23% стекла, 19-20% пластмасс, кожи, древесины и ветоши и 4-5% металлов /9/. Однако соотношение этих компонентов, их состав зависят от численности обслуживаемого свалкой населения, промышленного и экономического развития территории, климатических и географических условий. В работе /87/ приводится подробное описание типичного состава муниципальных свалочных отходов в США (табл. 1.1), где макулатура составляет примерно 50%, пищевые отходы -16,8%, садовые отходы -17,8%, изделия из пластика -5,2%, кожи, дерева и ветоши – ≈10%. В России на свалки обычно вывозят смешанные бытовые и промышленные отходы, которые всегда содержат металлы. В связи с усовершенствованием в России технологий расфасовки пищевых продуктов в последние годы в местах складирования отходов увеличилась доля макулатуры и полимерных материалов, а также промышленных отходов IV и III классов опасности /7/. Морфологический и химический состав, а также некоторые физико-химические свойства отходов типичного полигона захоронения ТБО в России представлены в табл. 1.2 /7/. Как следует из этих данных, доля биодеградируемых отходов (пищевые, садово-парковые отходы, бумага, древесина, некоторые виды текстиля, кожа) возросла примерно до 78% от общей массы ТБО. Металлы и пластмассы в теле свалки составляют около 2% и подвергаются химической переработке. На долю балласта – камни, стекло и другие неразлагающиеся строительные материалы – приходится примерно 6%. Морфологический состав отходов зависит от климатической зоны, рациона питания населения, наличия бытовых услуг и специфики промышленного производства. Н.Е. Николайкина и др. /16, 23/ описали состав ТБО для разных климатических зон России (табл. 1.3).

Таблица 1.1 Типичный состав отходов в США /87/

Компонент	Содержание, % вес	Содержание в компоненте, % вес
Бумага:	50,2	
картон (гофрированный)		26,7
газетная бумага		18,0
другие виды картона		13,3
упаковочная бумага		12,6
офисная бумага		12,2
журналы, книги		7,6
бумажные салфетки, полотенца		5,3
другая неупаковочная бумага		2,9
бумажные тарелки, чашки		1,4
Промышленные отходы	17,8	
Пищевые отходы	16,8	
Пластмассы (упаковка):	5,2	
полиэтилен низкой плотности		32
полиэтилен высокой плотности		31
полистирол		11
полипропилен		10
полиэтилентерефталат		7
поливинилхлорид		5
другие		4
Древесина	4,6	
Кожа, резина	3,4	
Текстиль	2,0	

Таблица 1.2 Морфологический состав и физико-химические свойства ТБО в России /7/

Фракция отходов	Доля (средняя по России), %	Химический состав (в пересчете на сухие ТБО)	Молярная масса, кг/кмоль	Зольность, % к массе сухих ТБО	Плотность, кг/м	Теплоемкость, Дж/кг/К
Пищевые отходы	16	C <sub>320.3</sub> H <sub>570.9</sub> O <sub>188.4</sub> N <sub>14.9</sub> S	7674	5,0	1400	1715
Бумага	32	$C_{580.6} H_{952.3} O_{440.8} N_{3.49} S$	15045,96	6,0	1500	1260
Садово-парковые отходы	20	$C_{424.8} \ H_{635.9} \ O_{253.8} \ N_{6.41} \ S$	9916,04	5,0	1450	1360
Древесина	10	$C_{1321} \; H_{1904} O_{855.6} \; N_{4.6} \; S$	31542	1,5	1500	1360
Ткань, текстиль	5	$C_{978.8}H_{1396}O_{416.8}N_{70.2}S$	20825,2	2,5	1300	1310
Кожа	2,5	$C_{404.4} \ H_{634.9} \ O_{58.1} \ N_{57.2} \ S$	7250,1	10	900	
Резина	2,5	$C_{454.9} H_{69.4} N_1 S$	5574	10	940	1590
Пластик	2	$C_{3.5} H_{5.0} O_1 S$	63,075	10	920-1040	1300-2300
Черные и цветные металлы	2	Fe, Cu, Ni, Сг, Рb и др.		-	7800–9000	630–880
Стекло	6			_	2400	1160
Прочие	2			_	_	_
Биодеградируемые ТБО	78	$C_{350.4} \ H_{480} \ O_{20} \ N_{5.7} \ S$		5,0	1320	1350

Компонент	Климатическая зона			
компонент	средняя	южная	северная	
Пищевые отходы	35–45	40–49	32–39	
Бумага, картон	32–35	22–30	26–35	
Дерево	1–2	1–2	2–5	
Черный металлолом	3–4	2–3	3–4	
Цветной металлолом	0,5-1,5	0,5-1,5	0,5-1,5	
Текстиль	3–5	3–5	4–6	
Кости	1–2	1–2	1–2	
Стекло	2–3	2–3	4–6	
Кожа, резина	0,5–1	1	2–3	
Камни, штукатурка	0,5–1	1	1–3	
Пластмасса	3–4	3–6	3–4	
Прочее	1–2	3–4	1–2	
Отсев (меньше 15 мм)	5–7	6–8	4–6	

## Глава 2. ДЕГРАДАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В СВАЛКЕ

В основе метаболизма органических веществ лежат окислительно-восстановительные процессы, в которых окислителем может быть либо кислород (аэробные условия), либо элементы с переменной валентностью  $Fe^{2^+}/Fe^{3^+}$ , Мп в различных степенях окисления, оксиды азота, серы и др., а также органическое вещество (анаэробные условия). При взаимодействии сильных окислителей с органическими веществами может происходить полное или неполное окисление этих соединений.

Основная схема разложения органического вещества свалки представлена на рис. 2.1.

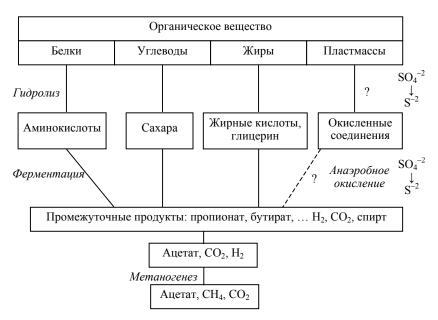


Рис. 2.1. Схема процесса разложения органических фракций отходов /87, 108/

## 2.1. Аэробные условия

В случае аэробного метаболизма основным окислителем является молекулярный кислород. Образующиеся из воды и молекулярного кислорода радикальные частицы  $\bullet O_2^-$ ,  $\bullet OH$ ,  $\bullet H_3O^+$  эффективно атакуют органический субстрат прежде всего по пространственно доступным и малополярным связям С-Н. Возникающая при этом радикальная частица, в которой неспаренный электрон находится у атома углерода субстрата, легко окисляется активными формами кислорода вплоть до разрыва связи С-С, что приводит к глубокой деструкции молекул органического вещества /21/. Катализаторами этого процесса являются катионы металлов в низших степенях окисления –  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{+}$ . По такой схеме происходит пероксидазное окисление природных животных и растительных жиров (липидов), и первыми продуктами окисления являются разнообразные по строению пероксиды и гидропероксиды. Эти нестойкие продукты превращаются во вторичные продукты окисления: спирты, альдегиды, кетоны и карбоновые кислоты с углеродной цепочкой различной длины. Конечным продуктом окисления являются карбоновые кислоты:

$$R-CH_{2}-CH=CHR'+HO\bullet \rightarrow R-CH-CH=CHR'+H_{2}O$$

$$\bullet$$

$$R-CH-CH=CHR'+O_{2}\rightarrow R-CH-CH=CHR'$$

$$O-O\bullet$$

$$R-CH-CH=CHR'+H_{2}O\rightarrow R-CH-CH=CHR'+HO\bullet$$

$$O-O\bullet$$

$$O-OH$$

$$R-CH-CH=CHR'+\bullet O_{2}^{-}\rightarrow RCOOH+R'CH_{2}COOH$$

$$O-OH$$

где R, R' – углеводородные радикалы.

Повышение температуры, влажности и воздействие света ускоряют процесс пероксидазного окисления липидов.

Деградация органического вещества свалок проходит по различным механизмам, но основной — это микробиальная деградация в аэробных и анаэробных условиях. Биодеградация наиболее полно осуществляется в условиях, пригодных для жизни микроорганизмов: определенный для ка-

ждой трофической группы температурный интервал, влажность, рН. Катализаторами биохимических окислительно-восстановительных процессов являются ферменты (продукты жизнедеятельности микроорганизмов) — комплексные соединения белка и металла. Одной из особенностей ферментов является их способность быть как окислителем, так и восстановителем, поскольку они находятся в двух сопряженных формах: окисленной и восстановленной.

Органическое вещество прежде всего подвергается процессу гидролиза. В состав биодеградируемых отходов входят белки, жиры, углеводы, и гидролиз каждого из этих компонентов сопровождается образованием более простых соединений.

При гидролизе **белка** молекула воды выступает и как нуклеофил за счет ОН<sup>-</sup>, и как электрофил за счет Н<sup>+</sup>. В результате атаки молекулами воды в присутствии ферментов пептидные связи в белках разрываются, и образуются вначале **пептиды** (субстрат, построенный из α-аминокислотных остатков) – неполный гидролиз, затем α-аминокислоты – полный гидролиз. Далее происходит дезаминирование с образованием низших карбоновых кислот, диоксида углерода и аммиака. Последняя реакция является единственным источником соединений с разветвленными структурами, например, изомасляной и изовалериановой кислот /21/.

$$n$$
 Н<sub>2</sub>N–CRH–COOH  $\longrightarrow$   $n$  Н<sub>2</sub>N– (–CRH–:—CO–HN–:—CR'H–) $_n$ —COOH  $\stackrel{:}{=}$  пептидная группа полипептид

**Жиры** составляют большую и разнородную группу природных и синтетических соединений, объединенных общим свойством — практической нерастворимостью в воде и хорошей растворимостью в органических растворителях. Природные животные и растительные жиры на 98% состоят из триацилглицеринов — сложных эфиров глицерина и нормальных жирных кислот. Общая формула жиров:

где R, R', R" – углеводородные радикалы.

Поскольку во всех природных жирах спирт один и тот же – глицерин, то наблюдаемые различия между жирами обусловлены исключительно строением их жирных кислот: длиной цепи и степенью насыщенности. Ферментативный гидролиз жиров идет до глицерина или спиртов и соответствующих карбоновых кислот:

$$O$$
 | CH<sub>2</sub>-O-C-R | O CH<sub>2</sub>-OH | CH-O-C-R + 3H<sub>2</sub>O  $\xrightarrow{H^+$  или OH $^-$  | CH-OH + 3RCOOH, | CH<sub>2</sub>-OH | CH<sub>2</sub>-O-C-R

за которым следует процесс β-окисления карбоновых кислот с образованием промежуточной β-оксикарбоновой кислоты. Последняя расщепляется с образованием уксусной кислоты и карбоновой кислоты с длиной цепи, укороченной на два углеродных атома. Окисление имеет циклический характер. Каждый цикл состоит из четырех реакций, а число циклов зависит от длины углеводородной цепи карбоновой кислоты:

В растительных отходах под действием ферментов происходит окисление жирных кислот по  $\alpha$ -углеродному атому —  $\alpha$ -окисление. Это окисление также носит циклический характер, но цикл состоит из двух реакций. Первая реакция заключается в окислении жирной кислоты с участием соответствующей пероксидазы в альдегид и  $CO_2$ , при этом углеводородная цепь укорачивается на один углеродный атом. Вторая реакция состоит в окислении образовавшегося альдегида в соответствующую карбоновую кислоту и выделении иона водорода /21/:

$$\begin{array}{c} O & O \\ R-C & + H_2O \xrightarrow{\varphiepmeht} & R-C & + H^+ \\ & & H & & H \end{array}$$

В состав жиров в основном входят неразветвленные карбоновые кислоты, содержащие четное число атомов углерода — от 4 до 26, как насыщенные, так и моно- и полиненасыщенные. В жирах животного происхож-

дения преобладают остатки насыщенных кислот; растительные жиры содержат, в основном, остатки ненасыщенных кислот. Жиры содержат также липиды (фосфолипиды, гликолипиды, диольные липиды), ди- и моноглицериды, стерины и их эфиры, красящие вещества (каротин, ксантофил), витамины А, Д, Е, К, полифенолы и их эфиры.

Липиды – жироподобные вещества природного происхождения, входящие в состав всех живых клеток. К ним относят любые природные соединения, извлекаемые из организмов, тканей и клеток неполярными растворителями, такими, как хлороформ, бензол, диэтиловый эфир. По способности к гидролизу липиды разделяют на омыляемые и неомыляемые. Омыляемые липиды состоят из глицеридов высших жирных кислот как насыщенных, так и ненасыщенных (число их может составлять до трехчетырех, а иногда и больше), а также эфиров высших жирных кислот с различными гликолями – диольных липидов. Самые распространенные ненасыщенные жирные кислоты в липидах – олеиновая, линолевая и линоленовая. К простым омыляемым липидам относят растительные жиры. При гидролизе простых липидов образуются спирты и карбоновые кислоты. К сложным липидам относят фосфолипиды, сфинголипиды и гликолипиды, которые при гидролизе образуют три и более компонента. Омыляемые сложные липиды в своем составе имеют мощную гидрофильную (полярную) часть, содержащую глицерин, остатки фосфорной и серной кислот, азотистых соединений или сахаров. Гидролиз сложных липидов сопровождается образованием спиртов и амино- либо тиосоединений, которые в более глубоком окислении дают сульфид-ион или аммиак. Фосфолипиды в своем составе содержат ацильные остатки ненасыщенных жирных кислот и остаток фосфорной кислоты, этерифицированной соединениями, содержащими спиртовую группу -ОН. При их гидролизе образуются спирты и соответствующие жирные кислоты. Ненасыщенные карбоновые кислоты содержат в углеводородной цепи одну или несколько двойных или тройных связей. Простейшие из них – акриловая (СН2=СН-СООН) и винилуксусная (СН<sub>2</sub>=СН-СН<sub>2</sub>-СООН); из высших ненасыщенных жирных кислот - олеиновая (одна двойная связь), линолевая (две двойных связи), линоленовая (три двойных связи). Эти кислоты легко вступают в реакции по кратным связям, и их гидролиз проходит по уравнению:

с образованием гидроксикарбоновых кислот, которые в свою очередь распадаются на простые карбоновые кислоты, альдегиды или кетоны:

Таким образом, к продуктам расщепления сложных липидов относятся высшие жирные кислоты, высшие спирты, алифатические спирты, производные глицерина, высшие углеводороды, эфиры глицерина, альдегиды, кетоны, простые карбоновые кислоты. Липиды содержат субстратные и ферментные составляющие и участвуют в биохимических реакциях между собой даже без доступа воздуха с образованием гумусовых соединений /14/.

К жирам относятся воски — природные соединения, у которых вместо глицерина находится молекула стерина (спирты полициклического строения — холестерин) или высшие алифатические спирты с четным числом углеродных атомов — от  $C_{16}$  до  $C_{36}$ . Кроме того, к жирам относят высыхающие масла — это те масла, которые на воздухе образуют пленки. Их используют при производстве линолеума, клеенок; основное характерное свойство — высокое содержание непредельных кислот. К жирам также относятся мыла — натриевые соли жирных кислот, образующиеся в процессе щелочного гидролиза жиров, — и поверхностно-активные вещества, которые получают при обработке насыщенных масел, например касторового, орехового и др., концентрированной серной кислотой.

**Углеводы** – полифункциональные соединения, широко распространенные в животном и растительном мире. Они составляют 80% от сухой массы растений и 2% от сухой массы животных организмов. Состав углеводов выражается общей формулой  $C_x(H_2O)_y$ , т.е. формально они состоят из углерода и воды. Окисление углеводов до  $CO_2$  и  $H_2O$  сопровождается выделением энергии, что приводит к повышению температуры в теле свалки:

$$C_x(H_2O)_y + xO_2 \rightarrow xCO_2 + yH_2O +$$
 энергия.

Углеводы обычно подразделяют по способности к гидролизу на моносахариды, дисахариды и полисахариды. Моносахариды не гидролизуются, а ди- и полисахариды, способные к гидролизу, можно рассматривать как продукты ди- и поликонденсации моносахаридов. Большинство углеводов, присутствующих в пищевых отходах, а также целлюлоза, под действием ферментов гидролизуются до моносахаридов – глюкозы и фруктозы (сахара):

$$C_x(H_2O)_y \rightarrow C_6H_{12}O_6$$

Дальнейшее превращение моносахаридов происходит в результате процесса гликолиза, включающего 10 реакций. Эти реакции катализируются гликолитическим ансамблем ферментов, а само ферментативное разложение называется брожением и обусловлено жизнедеятельностью микроорганизмов в аэробных и анаэробных условиях. Ферментативное брожение — это многостадийный процесс, в результате которого образуется много промежуточных продуктов. Их состав определяется трофическим типом участвующих микроорганизмов, их ферментативными системами и условиями среды. Основные виды брожения глюкозы представлены уравнениями:

в аэробных условиях

$$\begin{array}{c} \text{HOOC } \text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 3\text{[O]} \xrightarrow{\text{ферменты}} & \\ & \text{C} \\ \text{HOOC } \text{OH} \end{array}$$

в анаэробных условиях

Конечные продукты брожения – карбоновые кислоты.

В целом, в аэробных условиях окисление органического вещества в свалках в присутствии ферментов может проходить при полном потреблении кислорода до  ${\rm CO_2}$  и  ${\rm H_2O}$  с образованием восстановленных форм азота и серы по обобщенному уравнению реакции /21/:

$$C_aH_bN_cO_d(S) \to CO_2 + H_2O + CO(NH_2)_2 + NH_3 + (H_2S).$$

Обычно первая, аэробная фаза разложения органики длится от года до 10 лет, что определяется условиями складирования отходов и режимом рециркуляции фильтрата /56, 64/. При низкой плотности упаковки отходов

аэробное окисление сопровождается выделением большого количества тепла, и температура может возрастать до 80–90°С. В этих условиях жизнедеятельность микроорганизмов ослабевает, часть из них гибнет.

## 2.2. Анаэробные условия

#### 2.2.1 Фаза ацетогенеза

По мере расходования кислорода начинают преобладать анаэробные условия, и в качестве окислителей действуют такие соединения, как нитраты, сульфаты, оксиды железа и марганца. Анаэробное биоразложение твердых отходов в свалках во многом сходно с ферментацией органических веществ в других бескислородных экосистемах. Ведущую роль в разложении органических компонентов на полигонах ТБО играют анаэробные микробиальные процессы. Анаэробное разложение происходит в две фазы — ацетогенную (кислую) и метаногенную, состоящую из двух стадий — активной и стабильной. Процессы деградации в анаэробных условиях в основном происходят по той же схеме, что и в аэробных.

В ацетогенной фазе деградация проходит в несколько этапов. На первом этапе осуществляется гидролиз, на втором - образование органических кислот, снижение окислительно-восстановительного потенциала и рН среды. Ферментирующие бактерии преобразуют углеводы (целлюлоза, крахмал, лигнин), белки, жиры и другие вещества посредством гидролитических и ферментативных микробиальных процессов. Изучение состава органической фракции бытовых твердых и жидких отходов показало, что больше всего в свалках захоронено углеводов в виде целлюлозы (табл. 2.1) /108/. К углеводам относят также гемицеллюлозы (высокомолекулярные гетерополисахариды, компоненты одревесневших частей растений, которые присутствуют вместе с целлюлозой) и лигнин (пропитывающий компонент клеточных стенок растений, вызывающий одревеснение). Биодеградация целлюлозы зависит от степени ее окристаллизованности и разжиженности и для целлюлозы из бумаги и пищевых отходов проходит подобно разложению целлюлозы в жидких отходах, где ее первичная структура быстро разрушается в процессе микробиальной переработки. Лигнин в свалках подвергается медленной деградации, трансформируясь в устойчивые гумусовые соединения. Поэтому отношение содержания целлюлозы и лигнина в свалочном теле будет указывать на степень разложения целлюлозы, которая гидролизуется в глюкозу и целлобиозу. Эти сахара быстро ферментируются в СО2, Н2, спирты и карбоновые кислоты уксусную, пропионовую, масляную, валериановую и капроновую.

Анаэробный метаболизм *протеинов* (белков) в твердых отходах подобен разложению в жидких стоках и происходит по механизму гидролиза

Таблица 2.1

Процентное содержание основных органических и неорганических фракций в муниципальных отходах и бытовых стоках /108/

Компонент	Процент сухого веса		
Бытовые стоки			
Гемицеллюлозы	6,15		
Целлюлоза	34,48		
Липиды	14,01		
Протеины	18,98		
Зола	34,88		
Муниципальные отходы (21% влажность)			
Целлюлоза, сахар, крахмал	58,8		
Липиды	5,7		
Протеины	2,6		
Пластмасса	1,5		
Зола, металлы, стекло	31,4		

до пептидов и аминокислот, с последующим дезаминированием до карбоксильных кислот,  $CO_2$  и  $NH_3$ . Деградация жиров (липидов) идет до гидролитического расщепления с образованием глицеридов (спиртов) и карбоновых кислот, которые в конечном счете дают ацетат.

Помимо жиров, белков и углеводов в свалках присутствует значительное количество синтетических пластических материалов, деградация которых затруднена. Так, в свалочном теле обнаружены окристаллизованные полиэтилен, полипропилен и полибутилен, которые практически не менялись в течение первых лет после захоронения, тогда как хлорированный полиэтилен, хлорсульфонатный полиэтилен и поливинилхлорид заметно набухали и становились проницаемыми для воды /9/. Поливинилхлориды (ПВХ) относятся к наиболее коммерчески важным пластическим материалам, и в настоящее время доля изделий из ПВХ в ТБО составляет около 1%. Это жесткие полимеры, к которым добавляются органические пластификаторы. Они структурно не связаны с полимером, но распределены между цепями и достаточно легко вымываются и подвергаются микробиальной переработке. Наиболее распространенными пластификаторами, используемыми для ПВХ, являются эфиры фталевой кислоты (фталаты), среди других – алифатические эфиры карбоновых кислот, фосфаты и полиэфиры. Потери пластификаторов преимущественно обусловлены микробиальной трансформацией в фазе метаногенеза с типичными продуктами распада фталатов: фталевых моноэфиров и фталевой кислоты. Анаэробная деградация фталатов проходит в метаногенной фазе посредством ферментативной гидрогенизации и гидролиза, что приводит к образованию циклогександикарбоновых и циклогексендикарбоновых кислот, которые в дальнейшем гидролизуются до алкановых кислот  $C_2$ — $C_7$  и далее в уксусную кислоту, метан и углекислый газ /80, 82, 101, 110, 114/. Примерно 80% фталатов может разлагаться в анаэробных условиях с помощью микроорганизмов /99/.

В свалках присутствует и множество других органических соединений, источником которых являются, в основном, химическая, фармацевтическая и нефтяная промышленность. Это ароматические, хлор- и азотсодержащие углеводородные соединения. Отдельные полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) – пирен, флурантен, флуорен и другие – обнаружены в жидких стоках многих свалок, но концентрация их была незначительна. Это устойчивые к разложению соединения, хотя некоторые исследователи отмечают их деградацию в аэробных условиях в почвах и донных отложениях с помощью микроорганизмов Mycobacterium, сопровождающуюся накоплением фталевой кислоты. Возможно, и в анаэробных условиях ПАУ также подвергаются микробиальной переработке с образованием фталатов /77/. Большинство идентифицированных в свалках веществ может образовываться при разложении полимерных материалов, резины, красок, смол, лаков, древесины и других органических соединений. Обычно их деградация проходит по механизму гидролиза фталатов, лигнина или аминокислот.

Некоторые искусственные ксенобиотики легко разлагаются микробами, тогда как другие ими не перерабатываются, а деградируют только в присутствии соединений сходной с ними структуры, но не являющихся ксенобиотиками, поскольку энзимы, ответственные за деградацию последних, вызывают совместную деградацию - кометаболизм. Пестициды, например ДДТ, могут деградировать только частично; тетрахлорэтилен анаэробно дехлорируется до винилхлорида, токсичность которого выше. За счет микробиального гидролиза в свалочных фильтратах происходит расщепление полиэфирных соединений, например, полиуретанов. Мономеры стиролов также успешно подвергаются аэробному микробиальному разложению. Микробиальная деградация синтетических материалов тормозится присутствием токсических мономеров, таких как винилхлорид и стирол, но действие их ингибирования может быть снижено адсорбцией этих мономеров бумагой, находящейся в отходах. Некоторые синтетические материалы могут разлагаться при анаэробном окислении в присутствии ионов  ${\rm SO_4}^{2-}$  как электронных акцепторов, и часто сероуглерод является продуктом деструкции серосодержащих органических соединений, в том числе и белков.

Анализ газа и фильтрата, образующихся в свалках, позволяет более подробно представить судьбу органических соединений. Конечными продуктами ферментации отходов являются низкокипящие жирные кислоты ( $t_{\text{кип}} < 100^{\circ}\text{C}$ ),  $CO_2$  и  $CH_4$ . Данные о динамике изменения концентраций этих соединений в разлагающихся отходах позволили авторам /87/ сделать вывод, что основными процессами являются, в первую очередь, метаболизм углеводов — целлюлозы/гемицеллюлоз, а затем уже протеинов и липидов. J.M. Suflita и др. /117/ предлагают рассматривать отношение целлюлоза / лигнин (наиболее быстро и наиболее медленно разлагающиеся углеводы) как функцию «возраста» отходов. В свежих отходах это отношение близко к 4, а по мере протекания процессов биоразложения падает до 0,2. Средняя скорость изменения отношения целлюлоза / лигнин равна 0,71  $\pm$  0,016 в год.

В течение ацетогенной фазы эволюции свалки образуются жирные кислоты с длиной цепи от  $C_1$  до  $C_6$ , которые являются преобладающими продуктами. Их образование и накопление превосходят деградацию отходов метаногенными бактериями до СН<sub>4</sub> и СО<sub>2</sub>, позволяя накапливаться кислотам. Бактерии, ответственные за ацетогенез, проявляют активность в биоэнергетическом симбиозе с метанобразующими бактериями или другими субстратами, расходующими водород. Основное значение этого процесса в анаэробном метаболизме состоит в том, что многие биотрансформации термодинамически невозможны до тех пор, пока концентрация водорода не станет очень низкой, и его давление не окажется ниже  $10^{-3}$  атм. (Например, свободная энергия ферментации бутирата при парциальном давлении водорода от  $10^{-1}$  до  $10^{-7}$  атм. составляет 20 и -70 кДж на реакцию соответственно). Только в присутствии водородпотребляющих бактерий, таких, как сульфатредуцирующие (СРБ) или метаногенные, которые, используя водород, снижают его парциальное давление, создаются благоприятные условия для промежуточной ферментации; при этом СРБ более склонны к увеличению концентрации жирных кислот. Основным продуктом деградации в ацетогенной фазе является ацетат-ион /71/.

Жирные кислоты разлагаются либо синтрофическими ассоциациями между деградаторами жирных кислот и водородпотребляющими бактериями, либо непосредственно сульфатредуцирующими бактериями. (Синтрофия – способность двух или более видов бактерий осуществлять такой процесс, который ни один из них не может реализовать по отдельности). К синтрофическим кислотным деградаторам относятся *Syntrophomonas wolfei*, *Syntrophobacter wolinii* в синторфии с СРБ. В этом случае окисление идет до образования  $CO_2$ . Разложение карбоновых кислот происходит с разными скоростями, и, например, трансформация бутирата и валерата *Syntrophomonas wolfei* происходит с удельной скоростью роста культур  $\mu_{\text{max}} = 0{,}013$  и  $0{,}0077$  /час соответственно, т.е. бутират разлагается в два раза быстрее /71/.

## 2.2.2. Фаза метаногенеза

На стадии *активного метаногенеза* в значительной степени происходит связывание водорода, и начинают преобладать водородпотребляющие метаногенные бактерии, которые разлагают органические вещества до  $\mathrm{CH_4}$  и  $\mathrm{CO_2}$ . В результате концентрация органических кислот снижается, значение рН увеличивается /100/:

$$C_3H_5O_2^- + 3H_2O \leftrightarrow C_2H_3O_2^- + HCO_3^- + 3H_2 + H^+$$
  
 $C_2H_3O_2^- + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + CH_4 \leftrightarrow CO_2 + CH_4 + H_2O + OH^-$ .

Для начала фазы образования метана необходимо, чтобы выполнялись следующие условия: буферность системы, или щелочность, т.е. содержание  $CaCO_3$ ,  $\approx 2\,000$  мг/л; отношение карбоновые кислоты / щелочность  $\leq 0.8$  /56/. Величина pH — очень важный фактор в анаэробном разложении, низкие значения pH 3,5—6,0 соответствуют образованию карбоновых кислот — ацетогенез /7/. Переход от фазы ацетогенеза к фазе метаногенеза характеризуется увеличением pH до 9 /56, 71/. Тип процесса анаэробного разложения определяется соотношением биологического и химического потребления кислорода БПК<sub>5</sub>/ХПК. В первые годы наблюдений за свалками величина этого соотношения, как правило, находится в пределах 0,4—0,8, что указывает на значительную способность к биодеградации органического вещества. Высокие значения ХПК и БПК<sub>5</sub> также характерны для процесса ацидофикации (ХПК составляет 500—60 000 мг  $O_2$ /л, БПК — 200—40 000 мг  $O_2$ /л /7/).

В стадии активного метаногенеза проходит разложение карбоновых кислот, образовавшихся в ацетогенной фазе, которое сопровождается выделением газов — метана, оксидов углерода, аммиака, серосодержащих соединений. Обобщенное уравнение разложения органического вещества в анаэробных условиях имеет вид /21/:

$$C_aH_bN_cO_d(S) \to CO_2 + CO + C + CH_4 + H_2O + NH_3 + (H_2S)$$

Схема распределения интенсивности образования различных свалочных газов во времени на разных этапах разложения органического вещества в свалке представлена на рис. 2.2.

На рисунке весь ход эволюции свалки разбит на пять этапов. В аэробных условиях (этап I) происходит разложение органического вещества с потреблением кислорода и выделением эквимолярных количеств СО<sub>2</sub>, при этом происходит небольшое потребление азота. В ацетогенной фазе (этап II) образование диоксида углерода, жирных карбоновых кислот и водорода достигает максимальных значений. Второй этап характеризуется наличием большого количества акцепторов водорода. На третьем этапе, соответствующем в нашей классификации активной стадии метаногенеза, происходит

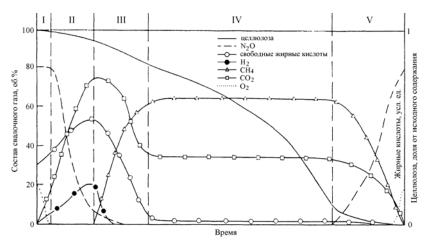


Рис. 2.2. Схема образования свалочного газа /108/

I, II, III, IV и V – этапы образования свалочного газа.

нарастание образования метана наряду с расходованием других продуктов. В ходе этого этапа метанобактерии расходуют водород,  $\mathrm{CO}_2$  и азот и снижают их содержание до некоторых конечных концентраций. На этапе IV состав газов и скорости их образования остаются постоянными (*стабильный метаногенез*), и только истощение питательной среды или влияние токсичных соединений может неожиданно изменить ситуацию. Этот этап длится от 50 до 100 лет /108/. V этап — образование твердой гумифицированной фракции отходов.

Преобразование отходов в метан происходит примерно тем же путем, что и при анаэробном микробиальном сбраживании осадка сточных вод. Считается, что в процессе образования метана из отходов участвуют три группы бактерий: 1) гидролизующие и сбраживающие бактерии, которые преобразуют биополимеры, такие, как целлюлоза и гемицеллюлозы, в сахара, затем в карбоновые кислоты, спирты и водород; 2) ацетогенные бактерии, обладающие сильной протоновосстанавливающей способностью и преобразующие высшие карбоновые кислоты и спирты в ацетат, водород и СО<sub>2</sub>; 3) метаногенные бактерии, преобразующие карбоновые кислоты и смесь водорода и СО<sub>2</sub> в метан.

В работах /33, 71/ показано, что более 90% метана, образующегося в свалках, связано с фракцией целлюлозы / гемицеллюлоз. Расход глюкозы и эквивалентное образование газов рассчитаны из уравнения:

 $1~\rm kf~C_6H_{12}O_6 \rightarrow 0,\!25~\rm kf~CH_4+0,\!69~\rm kf~CO_2+0,\!056~\rm kf~(сухая~биомасса)+632~\rm кДж~(тепло).$ 

Установлено, что максимальная скорость образования метана напрямую связана с ферментативной активностью амилазы, протеазы и целлюлазы, гидролизующих целлюлозу в ацетат и масляную кислоту (или ее анион — бутират) наряду с меньшими количествами лактата, пропионата, изобутирата и валерата (табл. 2.2). При этом образование бутирата резко возрастает и составляет более 68% от общего содержания карбоновых кислот; ацетата образуется около 32% /33, 34, 65, 109/.

В этих же условиях обнаружена высокая интенсивность разложения целлюлозы в свалках на глубине до 2–2,5 м. Скорость деградации составляла примерно 4–6 мг целлюлозы на 1 г сухих отходов (с.о). в сутки, затем активность резко снижалась и на глубине 6 м составляла около 1 мг/г с.о. в сутки. Активность амилазы и протеазы на глубине до 3–3,5 м оставалась постоянной ( $\approx$ 1,5–2 мг/г с.о. в сутки) и резко возрастала только у самого уровня грунтовых вод и ниже (до  $\approx$ 3–4 мг/г с.о. в сутки). Отношение целлюлозы к лигнину при этом изменялось от 4,5 : 1 над уровнем грунтовых вод до 0,5 : 1 ниже уровня грунтовых вод. Большое влияние на активность этих ферментов оказывает содержание влаги. В экспериментальных исследованиях было установлено, что активность протеазы возрастает в три раза в течение первых 20 дней, а амилазы – в 1 000 раз в течение первых 50 дней, пока достаточно количества влаги. Затем активность ферментов снижается /109/.

Из-за неоднородности свалочного тела наиболее активные зоны образования метана располагаются на разных уровнях. Однако в большинстве случаев максимальное метанообразование в отходах происходит на глубине от 2,5 до 6 м при влажности 45–55% и выше, при оптимальных температурных условиях  $\approx$ 30–40°C, рН 6,8–7,4 (по другим источникам рН 7–9) /12, 17, 19, 33, 34, 87, 109/. Влияние влажности на скорость образования метана показано на рис. 2.3 /108/.

Как видно из рис. 2.3, образование метана начинается при влажности более 25%, а при влажности  $\approx$ 60% возрастает в 100 раз. Скорость образования метана, по теоретическим расчетам, должна составлять 0,13 м<sup>3</sup>/кг в сутки.

Таблица 2.2 Содержание летучих жирных кислот (г/л) в свалочных фильтратах в зависимости от возраста отходов /87/

Возраст свалки	Уксусная кислота	Пропионовая кислота	Масляная кислота	Другие кислоты
Молодой	1,16-8,5	1,01-5,25	1,77-6,13	0,38-5,75
Средний	0,56–3,5	0,19-0,91	0,19-1,81	0,08-2,5
Старый	0,34	0,29	0,41	0,08

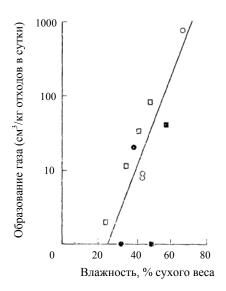


Рис. 2.3. Влияние влажности на скорость образования газа из бытовых отходов по данным различных авторов /108/

• Merz & Stone; ○ Merz; ■ Rovers & Farquhar; □ DeWalle & Chian.

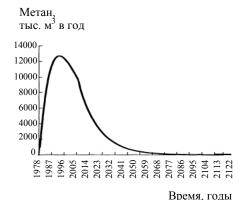


Рис. 2.4. Скорость образования метана на полигоне «Софроны» /11, 12/

Известные из литературы оценки метанообразования из отходов колеблются от 0,00034 до 0,068 м<sup>3</sup> на 1 кг сухой массы /17/. В.С. Лебедев и др. /10/ провели исследования биогеохимических процессов образования и окисления биогаза на свалках бытовых отходов Москвы и показали, что интенсивность образования метана составляла  $2,\hat{5}-2,7$  см<sup>3</sup>/г в сутки в пересчете на абсолютно сухое вещество (а.с.в.). С.В. Максимова и И.С. Глушанкова /11, 12/ предложили модель для расчета скорости образования биогаза и метана на полигоне «Софроны» (Пермь), где скорость образования метана достигала максимальных значений  $12\,000$  тыс.  $M^3$  в год (рис. 2.4, 2.5).

Типичный состав свалочного газа приведен в табл. 2.3. Соединения под названием «углеводороды» включают бензол, гептан, нонан, а также следовые соединения ацетальдегида, ацетона, этилмеркаптана и аргона. Состав углеводородов может изменяться в зависимости от плотности, температуры, влажности и состава отходов. Из других соединений были обнаружены толуол, ксилолы, пропилбензолы, винилхлорид, тетрахлорэтилен, метанол, которые поступают с бытовыми и промышленными отходами /87/.

Содержание метана в общем объеме газа может возрастать до 60–70% в зависимости от интенсивности процесса газообразования. В этих случаях водорода

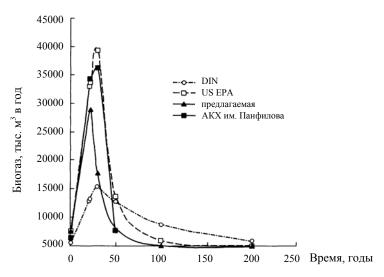


Рис. 2.5. Расчетные значения количества биогаза на полигоне «Софроны», полученные с помощью различных моделей /12/

Таблица 2.3

Типичный состав свалочного газа /87/

Компонент	Содержание, об.%
CH <sub>4</sub>	47,4
$CO_2$	47
$N_2$	3,7
$O_2$	0,8
$H_2$	0,1
$H_2S$	0,01
CO	0,1
Парафиновые углеводы	0,1
Ароматические углеводы	0,2
Следовые компоненты	0,5

образуется не более  $10^{-2}$  об.%, газообразных углеводородов  $C_2$ — $C_4$  —  $10^{-3}$ — $10^{-2}$  об.%, монооксида углерода —  $10^{-5}$ — $10^{-3}$  об.%. Средний состав биогаза (об.%) генерирующих горизонтов современных свалочных отложений Московской области следующий:  $CH_4$  — 63,  $CO_2$  — 36,  $N_2$  — 1, соотношение  $CH_4$ :  $CO_2$ :  $N_2$  = 1: 0.6: 0.02 /10/.

Окисление метана. Поступающий из анаэробной зоны биогаз в поверхностных аэрируемых слоях частично

или полностью окисляется газоокисляющей микрофлорой, формирующей бактериальный биологический фильтр на пути выхода метана и других

восстановленных газов в атмосферу. На глубинах 40–80 см формируются метановые и углекислотные биогазовые аномалии, и выше по разрезу концентрации  $CH_4$  и  $CO_2$  резко снижаются. В приповерхностных горизонтах содержится микрофлора, окисляющая метан, водород и оксид углерода. При одновременном присутствии в газовой фазе  $CH_4$ ,  $H_2$  и CO обычно сначала наблюдается потребление микрофлорой водорода и оксида углерода; метан используется в последнюю очередь. Окисление водорода происходит со скоростью 2,2 см<sup>3</sup>  $H_2$ /г в сутки, окисление оксида углерода – 0,02 см<sup>3</sup> CO/г в сутки в пересчете на абсолютно сухое вещество (а.с.в.) при t=6°C. Установлено, что с глубиной концентрация кислорода падает и увеличивается содержание метана и двуокиси углерода.

Изучение метанокисляющей способности свалочного грунта показало, что наибольшая активность проявляется на глубине 40–60 см со скоростью 0.2–0.4 ммоль  $CH_4$ /г (сухого вещества грунта) в сутки при  $t=25\,^{\circ}$ С /10/. Окисление метана в чеках иловых площадок проходит с высокой скоростью в слое воды, покрывающей ил, на глубине 20 см и в верхней части слоя ила на глубине 40–50 см. Метанокисляющая активность, определенная при 25 $^{\circ}$ С, варьировала от 0,45 до 1,8 мл (0,02–0,8 ммоль) метана на 1 г а.с.в. в сутки, значительно превышая скорости образования метана /10, 17, 39/. Таким образом, на некоторых свалках образующийся метан полностью окисляется до  $CO_2$ . Особенно это характерно для иловых площадок в летнее время, где окисление проходит в верхнем слое отложений и в воде, часто покрывающей чеки.

## 2.3. Общая схема деградации отходов

Подводя итоги, общую картину разложения отходов в свалке можно очень наглядно представить рисунком 2.6 /33, 34/. В авторском изложении весь процесс поделен на четыре этапа с выделением наиболее характерных реакций деградации для каждого этапа.

**Первый этап**, или в нашей терминологии аэробная фаза, характеризуется расходом кислорода и нитрата. Присутствующие в свежих отходах сахара (углеводы) преобразуются в диоксид углерода и воду; около 8% сахаров в аэробных условиях окисляется до  $CO_2$ , при этом происходит некоторое снижение pH от 7,5 в свежих отходах до 6,2 /33, 34/:

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6 CO_2 + 6H_2O$$
 ( $\Delta H < 0$ );  
 $5C_6H_{12}O_6 + 24H^+ + 24NO^-_3 \rightarrow 42H_2O + 12N_2 + 30CO_2$ .

Все трофические группы, необходимые для преобразования отходов до метана, присутствуют в свежих отходах.

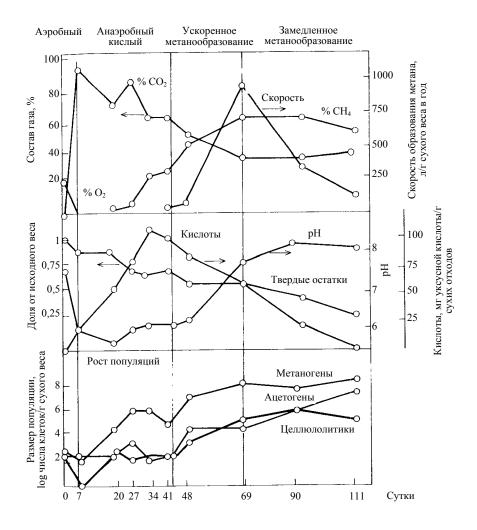


Рис. 2.6. Разложение отходов с рециркуляцией фильтрата /33/

Стрелка у линии графика указывает на шкалу в единицах определения переменной. Объем газа скорректирован по сухому газу при стандартных температуре и давлении. Общая масса карбоновых кислот представлена в виде эквивалента уксусной кислоты. Твердые остатки – отношение общего веса целлюлозы и гемицеллюлоз к исходному. Метаногены представлены средним размером популяций ацетато-,  $H_2$  и  $CO_2$ -трофов. **Второй этап** разложения отходов – анаэробная кислая фаза (ацетогенез). В ней возможна только анаэробная биологическая активность, так как кислород и нитраты израсходованы. Омыление жиров и сложных эфиров проходит с образованием соответствующих кислот и спиртов по схеме:

$$R_1$$
-COOR<sub>2</sub> +  $H_2$ O  $\rightarrow$   $R_1$ -COOH +  $R_2$ OH ( $\Delta$ H < 0).

Образование меркаптоспиртов  $-R_3SH$  происходит по аналогичной схеме. Гидролиз сульфосоединений и амидных соединений сопровождается выделением сероводорода и аммиака соответственно:

$$R - SH + H_2O \rightarrow ROH + H_2S$$
;  $R - NH_2 + H_2O \rightarrow ROH + NH_3 / 14/$ .

Трансформация сахаров, начавшаяся в аэробных условиях, активно продолжается в анаэробных условиях в фазе ацетогенеза (кислотообразования), и предполагается, что сахара израсходуются прежде, чем нерастворимые субстраты (целлюлоза и гемицеллюлозы) подвергнутся гидролизу. Анаэробная кислая фаза характеризуется накоплением карбоновых кислот и дальнейшим снижением рН от 6,2 до 5,7. Накопление промежуточных продуктов кислотной ферментации можно связать с недостаточным уровнем кислорода и нитрата в свежих отходах для полного окисления сахаров и с низкой активностью ацетогенных и метаногенных бактерий. Гидролиз целлюлозы невелик, хотя уже наблюдается в начале кислой фазы при рН 5,7; целлюлолитическая популяция начинает расти. Концентрация CO<sub>2</sub> выше 90 об.% указывает на ферментирующую активность в начале анаэробной кислой фазы. Размеры рассматриваемых микробиальных популяций возрастают при переходе от аэробных условий к анаэробным.

Третий этап — стадия активного метаногенеза — характеризуется снижением содержания карбоновых кислот, сопровождающимся резким ростом скорости образования метана. Целлюлолитическая и ацетогенная популяции заметно возрастают на этой стадии разложения отходов относительно их размеров в свежих отходах; потребление кислот микроорганизмами превышает скорость гидролиза отходов. Концентрация сульфата увеличивается до начала заметного образования метана и затем уменьшается. Рост мог быть вызван растворением присутствующих в свалке сульфатных соединений благодаря снижению рН. Падение концентрации сульфата, возможно, связано с его восстановлением в условиях свалки сульфатредуцирующими бактериями, которые конкурируют с метаногенами за водород. Расход твердого свалочного вещества на втором и третьем этапах идет довольно медленно с некоторым периодом стабильности на третьем этапе.

Максимальная степень разложения органического вещества достигается на **четвертом этапе** — замедленного образования метана (стадия стабильного метаногенеза). К концу этого этапа остается только 28% целлю-

лозы и гемицеллюлоз по сравнению с 63%, остававшимися после окончания третьего этапа. Скорость образования метана снижается, хотя его концентрация составляет примерно 60%. Содержание карбоновых кислот падает до предела обнаружения, рН среды возрастает до значений выше 8. Снижение содержания целлюлозы и медленный гидролиз оставшихся твердых отходов, которые обогащены лигнином, тормозят процесс образования метана. На этой стадии стабильного метаногенеза деградация органических веществ идет очень медленно, ее скорость зависит от условий окружающей среды. Для того чтобы достичь полного разложения органического вещества, необходимо равновесие между кислотообразующими (ацетогенными) и метанобразующими (метаногенными) бактериями. Конечные продукты деградации ацидофильной (кислой) стадии могут оказывать ингибирующее воздействие на метаногенные бактерии. Для их жизнедеятельности важны следующие факторы: буферирующее отношение летучих жирных кислот к щелочному показателю, меньшее или равное величине 0,8; влажность более 50%; температура выше 15°C; невысокое содержание токсичных элементов, таких, как Cu, Zn, Cr<sup>6+</sup>, Ni, Cd, и неорганических солей, токсичность которых для бактерий снижается в ряду  $Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^{+} > NH_{4}^{+} /56/$ . Накопление энергии для поддержания активности метанобразующих бактерий происходит очень медленно, но твердые отходы являются хорошим теплоизолирующим материалом, и постепенно происходит увеличение температуры внутри тела свалки. Рост температуры зависит от содержания влаги в свалочных отходах: при влажности 52% температура возрастает до 15°C, а при влажности 60% – до 30°C. Так как оптимальные условия жизни метаногенных бактерий находятся в области температур ≈30°C, становится очевидным влияние влажности. Однако в свалках, перекрытых глинистыми отложениями, накопление влаги (путем инфильтрации атмосферных осадков, образования воды в процессе химических и биохимических реакций) происходит медленно, и полное насыщение влагой достигается в течение многих лет.

Изменение размеров всей анаэробной популяции на четвертом этапе незначительно по сравнению с трендами, проявленными ранее, однако ацетогенная популяция продолжает расти. После резкого роста на третьем этапе скорости образования метана на четвертом этапе наблюдается ее устойчивое снижение, а также снижение концентрации карбоновых кислот.

Представленное в /33, 34/ описание процессов базировалось на экспериментальных исследованиях в условиях, максимально приближенных к природным, но модифицированных для ускорения во времени. Полученные результаты нельзя напрямую переносить на конкретные свалки, однако содержание и последовательность стадий разложения отходов соответствуют реальным процессам. Главным отличием поведения отходов, инкубированных при различных условиях, является продолжительность каждого из четырех этапов и скорость образования метана. В полевых условиях

между этапами 3 и 4 обычно наблюдается образование метана с постоянной скоростью /33, 34/. Ход процесса определяется скоростями гидролиза целлюлозы, накоплением кислот и их потреблением.

На основе представленных результатов исследований можно оценить сложность учета всех возможных химических и биохимических процессов, протекающих в местах складирования отходов. Углеводы, аминокислоты, жиры легко усваиваются микроорганизмами. Предельные парафиновые углеводороды превращаются в основном в углекислый газ и воду. Деградация крупных органических молекул протекает по ступенчатому механизму. Биохимические процессы отличаются высокой чувствительностью к строению исходных органических молекул; так, алкилированные арилсульфокислоты легко окисляются пероксидами, но практически не подвергаются биохимическому окислению. И наконец, как отмечают А.Н. Ножевникова и В.С. Лебедев /17/, не более 30% органического вещества, погребенного на полигонах городских отходов, разлагается полностью с образованием метана. Огромное количество сконцентрированного органического углерода представлено трудноразлагаемыми веществами и надолго остается в теле свалки.

## Глава 3. ГУМИФИКАЦИЯ СВАЛОЧНЫХ ОТХОДОВ

В процессе трансформации в свалке остается твердая фаза, устойчивая к микробиальной деградации. Однако в определенных окислительно-восстановительных и температурных условиях могут происходить биохимические реакции между отдельными органическими соединениями, поскольку они включают субстратные и ферментативные составляющие, с образованием твердых полимерных соединений – гумусовых веществ. Как правило, в этих реакциях участвуют продукты разложения липидов и лигнина.

Этапы ацетогенеза и активного метаногенеза могут продолжаться до 30-40 лет, а при низком содержании влаги (< 40%) - до 50 лет. Период полуразложения основных компонентов бытовых отходов в зависимости от содержания влаги представлен в табл. 3.1 /12/. Процесс гумификации твердых бытовых отходов может продолжаться сотни и даже тысячу лет /7, 40/. Гумусовые вещества (ГВ) представляют собой сложную смесь, состоящую из гуминовых (ГК) и фульвокислот (ФК). Гумусовые вещества – это высокомолекулярные полифункциональные соединения, диапазон их молекулярных весов составляет от 300 до 600 000 /4/. В структуру гумусовых веществ входят карбоксильные, карбонильные, спиртовые, кето- и аминогруппы в соединениях органических молекул алифатического и ароматического строения. Изучение гидролиза гумусовых веществ показало, что их типичными составляющими являются салициловая, коричная и оксикумариновая кислоты, которые образуют структурные блоки /84/. Специфическое свойство ГВ – склонность к ассоциации и способность высаливаться из растворов при содержании около 1–1,5 г/л. Водорастворимая фракция ГВ составляет только небольшую часть, тогда как количество вещества в твердой фазе значительно выше. Взвешенная и нерастворимая часть гумусового вещества обладает высокой адсорбционной способностью, и поверхностные сорбционные центры подразделяются на два типа: с малым и большим сродством к ионам металлов. Считается, что сорбция слабо связывающими центрами осуществляется по механизму ионного обмена, а центры с большим сродством адсорбируют ионы металлов по механизму комплексообразования с константами диссоциации рК в диапазоне от 4 до 7 /6, 15/.

Таблица 3.1 Период полуразложения отходов /12/

Тип отходов	Вид отходов	Период полуразложения (лет), если условия:		
		влажные	средние	сухие
Быстро разла- гаемые	Пищевые отходы, бумажные тарелки, чашки, офисная и журнальная бумага	3	7	15
Средне разла- гаемые	Целлофан, молочный картон, принтерная и лощеная бумага, трава, листья	7	15	25
Медленно раз- лагаемые	Гофрированный картон, газеты, ветки, сучья, дерево	15	25	50

Содержание ФК в поверхностных водах на порядок превышает содержание ГК и колеблется в пределах от 1 до 100 мг/л /2/. ФК обладают большей растворимостью и высокой степенью окисленности, что обусловлено значительным содержанием в их структуре карбоксильных групп и фенольных оксигрупп. У ФК меньшая молярная масса – от 300 до 60 000 г/моль (средняя молярная масса мономеров ≈300 г/моль доминирует при рН 2-4), - и они содержат значительно меньше углерода и азота, чем ГК, но существенно больше кислорода. Средняя молярная масса гуминовых кислот составляет от 5 000 до 600 000 г/моль, их обменная емкость -3.5-8.7 мг-экв/г, тогда как для ФК (почв) -8.9-14.2 мг-экв/г. Благодаря более высокой растворимости (высаливание ФК происходит при концентрации выше  $5 \times 10^{-3}$  моль/л) фульвокислоты составляют основную часть растворенного органического вещества. Изучение химических свойств ФК позволило сделать вывод, что они близки к монооксибензолдикарбоновым кислотам, содержат фрагменты салициловой и фталевой кислот. Кроме того ФК также близки к диоксибензолтрикарбоновым кислотам, т.е. в молекулах мономеров фульвокислот содержатся 2-3 карбоксильные группы с константами диссоциации  $pK_1 = 2,24-3,20$  (сильнокислотные карбонильные группы) и  $pK_2 = 4,04-4,92$  (среднекислотные), а также 1–2 фенольных гидроксила, которые вместе обеспечивают прочную связь с ионами метаплов /4/

Растворенные гумусовые соединения могут адсорбироваться на поверхности гидроксидов алюминия, кремния, железа по механизмам физического, ионообменного взаимодействия или образования поверхностных комплексов. Этот процесс неоднократно обсуждался в литературе, и существует мнение, что подобный механизм характерен для миграции гумусовых соединений на поверхности вновь образованных гидроксидов алюминия и железа. Предполагается, что первой стадией является гидролиз, за которым следует образование связи между соответствующими функциональными группами гумусовых кислот и аморфной гидроксидной фазой. Общее количество лигандов, содержащихся в гумусовых веществах, варьируется, но установлено, что независимо от источника органического вещества  $50 \pm 6\%$  кислотных групп обладает комплексующими функциями. M.R. Jekel /73/ провел исследование взаимодействия гумусовых кислот и гидроксида алюминия при нейтральном значении рН и показал, что идет процесс поверхностного комплексообразования с гидроксидом алюминия, сформированным in situ. При стехиометрическом соотношении концентраций образуется комплекс 1:1, при избытке гидроксида алюминия в лигандном обмене участвует 50% кислотных групп из молекулы органического вещества. Для разных видов ГК среднее значение константы поверхностного комплексообразования на оксиде алюминия (константы Ленгмюра)  $K_L = 15,3 \times 10^3$  л/моль, что, возможно, объясняется однотипностью функциональных групп в гумусовых полимерах. Величина параметра К зависит от: а) концентрации растворенного органического вещества (РОВ): с ее ростом значение К<sub>І</sub>, уменьшается; б) молекулярного веса, увеличение которого приводит к росту сродства к поверхности из-за большего числа комплексующих групп органических соединений; в) наличия сопутствующего иона (в присутствии ионов кальция величина Кт снижается из-за конкурирующих реакций комплексообразования с гумусом); г) влияния озона, разрушающего большое количество молекул на меньшие структуры с низкой комплексующей способностью, что приводит к уменьшению значения К1.

Гумусовое вещество содержит функциональные кислотные группы с четырьмя значениями констант кислотной диссоциации рК<sub>а</sub> в диапазоне от 2,8 до 9,7 /73/; при этом предполагается равное присутствие каждого вида – по 25%, из которых 50% всех групп являются лигандами для гидроксида алюминия. С целью изучения влияния кислотных свойств гумусовых соединений на их комплексующую способность M.R. Jekel провел сравнение их с моно- и дикарбоновыми кислотами, которые могут являться фрагментами гумусового вещества: бензойной, пропионовой, щавелевой, малоновой, фталевой и салициловой. В табл. 3.2 представлены константы Ленгмюра и константы диссоциации соответствующих кислотных групп. Монокарбоновые кислоты (бензойная и пропионовая) проявляют очень низкую способность к комплексообразованию, тогда как дикарбоновые кислоты (щавелевая, малоновая, фталевая) имеют близкие значения К<sub>1</sub>, но они примерно в 20 раз ниже, чем для гумусового вещества. Более высокое значение К<sub>І.</sub> для малоновой кислоты, вероятно, связано с образованием комплексного соединения с алюминием, имеющего структуру устойчивого шестичленного кольца – в отличие от напряженных пятичленных колец для

Таблица 3.2 Константы Ленгмюра  $K_L$  и кислотной диссоциации  $pK_{a,2}$  для расчета поверхностного комплексообразования органических кислот с гидроксидом алюминия, сформированным in situ (pH = 7) /73/

Кислота	Концентрация, ммоль/л	$K_{\rm L},10^3$ л/моль	pK <sub>a,2</sub>
Бензойная	0,50	< 0,01	_
Пропионовая	0,50	< 0,01	_
Щавелевая	0,50	$0.55 \pm 0.19$	4,14
Малоновая	0,54	$0.80 \pm 0.21$	5,69
Фталевая	0,54	$0,46 \pm 0,06$	5,51
Салициловая	0,053	$2,26 \pm 0,80$	13,40
Салициловая	0,54	$0,60 \pm 0,09$	13,40
Салициловая	2,0	$0,49 \pm 0,03$	13,40

щавелевой и фталевой кислот. R. Ackermann (цит. по /73/) нашел в гумусовом веществе функциональную группу с pK<sub>a</sub> 8,5–10,4, которой он приписал свойства фенольной группы, участвующей в комплексообразовании.

Вторая возможная причина сильных комплексующих свойств гумусового вещества может быть связана с присутствием в одной его молекуле двух или более остатков салициловой кислоты, что приводит к связыванию двух атомов алюминия одним молем органического вещества. Гидроксогуматные образования представляют собой устойчивые коллоиды, которые флокулируют при добавлении Al(OH)<sub>3</sub>.

Многочисленные исследования, посвященные изучению состава природных вод, отмечают присутствие коллоидной материи, которая мигрирует на значительные расстояния, перенося на своей поверхности как органические, так и неорганические примеси. Устойчивость коллоидных частиц зависит от знака заряда поверхности, его плотности, концентрации электролита и специфики адсорбирующихся ионов или молекул. В этой связи большое значение приобретает адсорбция гумусового вещества и его влияние на стабилизацию коллоидов. В работе /74/ изучена коагуляция частиц кремнезема и каолинита в присутствии ГВ и устойчивость коллоидных минеральных частиц в присутствии электролитов NaCl и CaCl<sub>2</sub>. Результаты исследования показали, что в области рН 4,6–7,5 стабилизирующий эффект возрастает на три порядка в присутствии гумусового вещества, которое наиболее эффективно адсорбируется в недиссоциированной форме. Электростатическое отталкивание молекул ГВ от поверхности одноименного заряда при низких рН значительно меньше: в процессе ад-

сорбции доминируют фракции высокомолекулярных соединений с молекулярным весом выше 3 000. Эти соединения характеризуются низким содержанием кислотных групп и, следовательно, меньшей плотностью отрицательного заряда, что благоприятствует адсорбции на поверхности с одноименным зарядом. Адсорбция гумусового вещества возрастает в присутствии ионов электролита CaCl<sub>2</sub>. Существует несколько возможных механизмов этого процесса. Первый – все двухвалентные катионы экранируют отрицательные заряды на твердой поверхности, и молекулы ГВ могут приблизиться нейтральными (незаряженными) частями и осуществить взаимодействие. В качестве другого механизма некоторые авторы допускают возможность образования ионных мостиков Ca<sup>2+</sup> между поверхностью и анионными функциональными группами органических соединений /18, 75, 106/. Третий механизм – возможность формирования гуматов кальция, которые обладают большей способностью к адсорбции. Однако результаты изучения влияния рН на стабилизацию показали особую эффективность недиссоциированных молекул гумусового вещества, хотя часть РОВ (до 40%) осаждается в виде нерастворимого комплекса с кальцием при рН 6. Измерение электрофоретической подвижности и высокая адсорбционная способность при низком рН указывают на то, что эффективная стабилизирующая фракция гумусовых веществ не несет заряда и образует слой подобно неионным полимерам-стабилизаторам /74/.

Миграция гумусового вещества на коллоидах сопровождается параллельным захватом многих ионов металлов. Среди двухвалентных переходных металлов наибольшее сродство к ГВ проявляет медь. Ее адсорбция составляет 54,43% от общего количества адсорбируемых металлов, для Zn -20,84%, Ni -13,8%, Co -7,61%, Mn -4,32% /28/. Присутствие ионов Na, К, Са, Мд ограничивает адсорбцию вышеуказанных металлов, например, Zn, но на сорбцию Pb и Cu практически не влияет /28/. Изучение сорбции Сd, Pb, Сu гумусовым веществом проводилось в работе /60/, где показано, что происходит специфическая адсорбция металлов за счет образования прочных связей с органическим веществом, и количество удерживаемых ионов металлов снижается в последовательности Cu > Pb > Cd. При этом свободных ионов свинца и меди остается очень мало, тогда как Cd<sup>2+</sup> образует примерно 12% свободных ионных форм от общего количества, сорбированного на гумусе /60/. Среди трехвалентных элементов до 90% алюминия осаждается в интервале рН 4-8 в виде труднорастворимых органоминеральных соединений в присутствии гумусовых кислот /13/ и до 95% всего растворенного железа /116/. Оба металла склонны к образованию связи с органическим веществом с высоким молекулярным весом. Трехвалентные металлы обладают большим сродством к гумусовым веществам, чем двухвалентные /83/. Процесс адсорбции металлов на гумусовом веществе описывается уравнением адсорбции Ленгмюра /46/.

#### Глава 4. ФОРМИРОВАНИЕ ФИЛЬТРАТА

Одной из важнейших задач при изучении влияния свалки на компоненты окружающей природной среды является определение миграции химических соединений от момента попадания в свалку до их выноса в окружающую среду в течение всего периода существования свалки. В этот период происходит формирование свалочного газа и фильтрата. Атмосферные осадки, просачивающиеся через тело свалки, вступают в контакт с твердыми бытовыми отходами. В результате возникает многообразие химических и биологических процессов. Продукты деградации веществ, образующихся в результате сложных комбинаций этих процессов, мигрируют далее с водой и образующимся свалочным газом. Свалку ТБО можно определить как неподвижный химический и биологический реактор, в котором ТБО и вода атмосферных осадков являются исходными материалами (входящий поток), а фильтрат, газ и остаточная смесь твердых веществ – продуктами (выходящий поток).

#### 4.1. Водный баланс

Р. Вассіпі и др. /29/ исследовали водный и элементный баланс в четырех муниципальных свалках твердых отходов (20 км к югу от Берна, Швейцария) различного возраста -0, 5, 10 и 15 лет.

Удельный водный баланс определен уравнением:

$$(P+W)$$
 + B  $-(E+G+L+V)$  - S = 0, поступление образование расход накопление

где P – удельные осадки, W – поступление воды с новыми отходами, B – биохимическое образование воды, E – удельный расход воды на испарение, G – удельный вынос воды с газом, L – удельный расход воды с фильтратом, V – потери воды за счет просачивания и поверхностного стока, S – удельное удерживание воды в теле свалки. Все компоненты уравнения выражены в граммах воды на килограмм отходов за год, а исходное содержание воды – около  $300 \, \text{г/кг}$  материала. P, W, G, L – измеряемые величины.

Показано, что среднее содержание воды в отложениях ТБО остается постоянным в течение длительного времени (годы) и равно среднему содержанию воды в отходах на мусорных полигонах Швейцарии (300 г/кг) /29/. Образование воды в результате биохимических реакций — составляющая В в приведенном уравнении — при наивысшем уровне образования газа оказывается ≤ 20 г/кг в год и уменьшается при снижении образования газа. В течение всей фазы биологической активности образование воды составляет менее 10% от ее поступления. При низкой биологической активности образование воды незначительно. Вынос воды с газом (G) равен примерно 1,5 г/кг в год, что меньше 1% от всего расхода воды. Потери при просачивании (V) измерить невозможно, но они могут составлять порядка 0−5% от поступающей воды. Члены В, G, V также непосредственно измерить нельзя, но их вклад в уравнение невелик, и следовательно, величину Е можно рассчитать из уравнения:

$$E = P + W - L - S$$
.

Погрешность величины Е мала (< 10%) и может быть включена в ошибку эксперимента. Колебания приходной части обусловлены, главным образом, большими сезонными вариациями в поступлении отходов. В период заполнения вклад W является значительным. Когда заполнение прекращается, то составляющие W и S стремятся к нулю. Испарение и фильтрация на ранних стадиях захоронения отходов примерно равны, а на более поздних стадиях испарение составляет около 60% всего расхода воды. Поступление обусловлено осадками и содержанием воды в отходах, а расход включает удержание, испарение и фильтрацию /29/.

## 4.2. Состав фильтрата

За счет просачивающихся через толщу отложений атмосферных осадков, а также влаги, поступающей из отходов, в теле свалки образуется фильтрат, существенно загрязненный разнообразными соединениями как органической, так и неорганической природы. Состав свалочного фильтрата определяется типом отходов, природой поступающих органических соединений и возрастом свалки. Изучение состава свалочных отходов показало высокое содержание в них тяжелых металлов /1, 9, 20, 52, 81/. Авторами /29/ был рассчитан удельный ежегодный вынос элементов в фильтрате и потоки элементов как функция среднего возраста отходов (рис. 4.1). Все элементы, кроме фтора, серы и фосфора, показывают явное снижение выноса в 2–5 раз в течение первых 5–7 лет.

Авторы исследовали характер переноса элементов и рассчитали коэффициенты переноса в различных средах – в фильтрате или в газе. На рис. 4.2

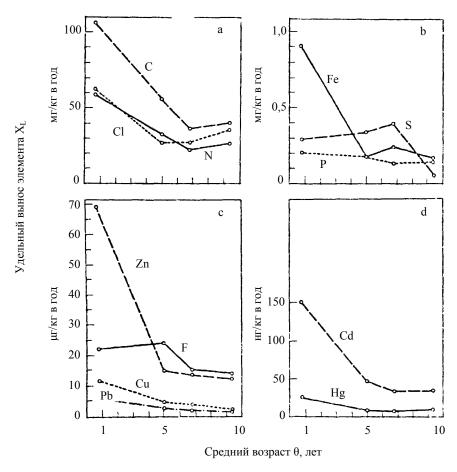
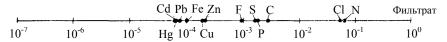


Рис. 4.1. Удельный вынос элементов  $x_L$  в фильтрате как функция среднего возраста отходов на участках свалки в Uttigen /29/:

(a) углерод, азот и хлор; (b) фосфор, сера и железо; (c) фтор, медь, цинк и свинец; (d) кадмий и ртуть.

показаны коэффициенты переноса элементов в фильтрате и газовой фазе в свалке твердых бытовых отходов возрастом 10 лет. Общее сравнение коэффициентов переноса показало, что 20% углерода выносится с газом, примерно 5–6% азота и хлора выносится с фильтратом. Проценты фтора и тысячные доли хлора и серы выносятся с газом, тысячные доли углерода,

#### Коэффициент переноса $k_L$ ( $\theta = 9,4$ года)



Коэффициент переноса  $k_G$  ( $\theta = 9,4$  года)

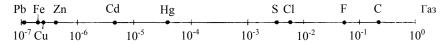


Рис. 4.2. Коэффициенты переноса 12 элементов для фильтрата и газа в свалке ТБО среднего возраста около 10 лет ( $\theta = 9,4$ ) /29/

фосфора и серы покидают свалку с фильтратом. Изученные неметаллы имеют более высокие значения коэффициента переноса, чем металлы. Металлы главным образом переносятся в фильтрате, соответствующие значения для газа на два или три порядка ниже. Единственным исключением является ртуть, которая в равных количествах выносится газом и фильтратом.

Т.Н. Christensen и J.С. Tjell /52/ провели мониторинг свалочных фильтратов (возраст свалочных отложений 3 и 12 месяцев, компост содержал садовые отходы, территория Западной Германии) в течение 2,5 лет. Концентрация металлов изменялась в течение года для Cd от 10–25 мкг/л до < 5 мкг/л; Co - от 30–80 мкг/л до 20 мкг/л; Zn - от 2 000–5 000 мкг/л до 1 000 мкг/л; Cu - от 1 000–3 000 мкг/л и стабилизировалась до 300 мкг/л через год; Pb - от 200–700 мкг/л и ниже 50 мкг/л в конце изучаемого периода (2,5 года); Cr - от 50–300 мкг/л до 50 мкг/л через полгода; Ni - от 500–5 000 мкг/л до 1/5 в течение полугода. Содержание тяжелых металлов в свалочном компосте тех же отходов (возраст - 12 месяцев) составляло: Zn - до 8 350 мкг/г сухого вещества (с.в.), Cu - до 600, Pb - до 1 000, Cr - до 455 мкг/г с.в.

А.В. Кудельский и др. /9/ привели данные по содержанию тяжелых металлов в твердо-пластичном субстрате свалок и в почвах сопредельных территорий под Минском (Белоруссия): Ni — до 700 и 500 мг/кг соответственно, Cr — до 3 560 и 2 500, Mn — до 82 000 и 1 700, Zn — до 10 000 и 1 850, Pb до 500 и 480, Cu — до 3 000 и 1 200 мг/кг. В фильтрате этих свалок обнаружены: Ni — до 2 155 мкг/л, Cr — до 1 235, Mn — до 995, Pb — до 233, Zn — до 875 мкг/л /9/.

Миграция тяжелых металлов в природной среде тесно связана с проблемой образования их комплексов с органическим веществом природного или техногенного происхождения. Фильтрат, формирующийся внутри свалочного тела, насыщен органическим веществом, поступающим на свалку с отходами, а также образующимся в теле свалки в результате процессов деградации. В этой среде создаются наиболее благоприятные условия для образования комплексных соединений с металлами, присутствующими в отходах, возможного перевода их в растворимые формы и миграции с водными потоками в окружающую среду. Подробное изучение состава органической части фильтратов свалок ТБО проведено в работах /1, 20, 81/. В фильтрате Воронежского полигона /1, 20/ (полигон эксплуатируется с 1992 г.) установлено присутствие 58 органических соединений, среди которых идентифицировано 17 одноосновных кислот алифатического и ароматического рядов, одноосновная циклогексанкарбоновая кислота и фенол. Все соединения способны образовывать комплексы с ионами тяжелых металлов. Суммарное содержание этих кислот составляет примерно 30 ммоль/л или 3 361 мг/л. Авторы /1, 20/ исследовали возможность комплексообразования между присутствующими в фильтрате ионами металлов и карбоновыми кислотами, используя константы устойчивости комплексных соединений. Результаты показали, что наиболее прочные соединения образуют салицилат-ионы с ионами железа (III) –  $Fe(Sal)_3^{3-}$ . Проведя сугубо приблизительные расчеты по возможной полной координации всех присутствующих в фильтрате полигона ионов металлов с образованием наиболее устойчивых комплексных соединений с органическими кислотами, авторы показали, что в фильтрате присутствует втрое большее количество одноосновных карбоновых кислот. Создается избыток ионов лигандов, достаточный для поддержания равновесных концентраций молекул самих лигандов и комплексных соединений. Представленные выкладки позволяют сделать предположение о полной закомплексованности ионов металлов в фильтрате свалочного полигона. Для разных металлов преимущественными формами нахождения в водном растворе могут являться комплексные катионы, комплексные анионы и нейтральные комплексные соединения. Катионная форма наиболее характерна для ионов бериллия, магния, кальция, стронция, бария и хрома. Анионные комплексы склонны образовывать ионы меди, кадмия, ртути, свинца, иттрия и таллия. Нейтральные формы преимущественны для ионов лития, алюминия, марганца, железа, никеля, кобальта, цинка, ванадия, циркония, титана и серебра (табл. 4.1) /20/.

Помимо карбоновых кислот в фильтрате свалок присутствуют и другие органические соединения, в состав которых входят такие функциональные группы, как амины =NH или -N= (полисахара), кето- (-C=O), альдегидные и гидроксо-группы (-COH), серосодержащие и галогенсодержащие /43, 63, 69, 113/. Как правило, эти соединения обладают сложной структурой, содержат в своих молекулах ароматическую, алифатическую, а также гетероциклическую части и не проявляют большого сродства к ионам металлов. По сравнению с карбоновыми кислотами концентрация

Таблица 4.1 Ориентировочные результаты расчета суммарной концентрации органических лигандов, требующейся для образования наиболее устойчивых комплексных соединений с ионами металлов, содержащимися в фильтрате Воронежского полигона ТБО /20/

Ион металла	Концентрация в фильтрате, ммоль/л	Число молекул лиганда в наиболее устойчивом комплексе	Знак заряда комплексного соединения	Суммарная концентрация лиганда, необходимая для полного координирования иона металла, ммоль/л
Li <sup>+</sup>	0,0187	1	0	0,0187
$\mathrm{Be}^{2+}$	0,000024	1	+1	0,000024
$Mg^{2+}$	3,127	1	+1	3,127
$A1^{3+}$	0,0408	3 <sup>a</sup>	0	0,1224
$Ca^{2+}$	5,988	1	+1	5,988
$TiO^{2+}$	0,00063	2	0	0,00126
$VO^{2+}$	0,000255	2	0	0,00051
Cr <sup>3+</sup>	0,00558	2	+1	0,01116
$Mn^{2+}$	0,0218	2	0	0,0436
$\mathrm{Fe}^{3+}$	$0,44^{6}$	3	0	1,320
$Ni^{2+}$	0,00477	2	0	0,00954
Co <sup>2+</sup>	0,00056	2	0	0,00112
$Cu^{2+}$	0,00504	3	-1	0,01512
$Zn^{2+}$	0,0321	2	0	0,0642
$\mathrm{Sr}^{2+}$	0,00924	1	+1	0,00924
$Y^{3+}$	0,000021	3,5 <sup>B</sup>	0;-1	0,0000735
$ZrO^{2+}$	0,000121	2	0	0,000242
$Ag^+$	0,000007	1	0	0,000007
$Cd^{2+}$	0,000054	3	-1	0,000162
$\mathrm{Ba}^{2^{+}}$	0,000947	1	+1	0,000947
$Hg^{2+}$	0,000004	4	-2	0,000016
$T1^{3+}$	0,0000002	4	-1	0,0000008
$Pb^{2+}$	0,000917	4	-2	0,003668
Сумма				10,737

 $<sup>^{\</sup>frac{a}{a}}$  по аналогии с Fe³+;  $^{6}$  за вычетом концентрации комплексного иона Fe (Sal)₃³-;  $^{a}$  по аналогии с La(acet)₃ комплексных соединений Y(an)₃ и Y(an)₄ примерно одинаковы.

этих соединений в фильтратах невелика, и они не играют решающей роли в процессах комплексообразования; некоторые из них скорее являются индикаторами свалочного загрязнения /63, 113/.

Органические соединения в составе фильтратов изучались на свалках бытовых и смешанных бытовых и промышленных отходов /1, 9, 20, 36, 51, 63, 69, 81/. Согласно результатам мониторинга изменения содержания органического вещества в свалочном фильтрате, первоначальное значение ХПК составляло 2 000–5 000 мг  $O_2$ /л, далее в течение двух лет происходило выравнивание до 200–500 мг  $O_2$ /л /51/. Значение БПК<sub>14</sub> составляло примерно 10% от ХПК, что указывало на медленное разложение органического вещества. В течение года эта величина снизилась до 6%. Сравнение ИК-спектров присутствующих ОВ и соответствующих спектров гумусовых соединений показало, что эти спектры отличаются, особенно в области адсорбции при частоте 1 150 /см, не типичной для ГВ. Авторы делают вывод об отсутствии гумусового вещества на ранних стадиях захоронения.

В работе /64/ проанализированы два типа фильтратов из муниципальных отходов, которые отличались технологией складирования. В первом случае фильтрат отбирался в свалке на стадии ацидофикации (возраст 9 лет, отходы ежедневно утрамбовывали и засыпали песком). Содержание органического вещества в этом фильтрате было высоким и концентрация общего органического углерода составляла примерно 20 000 мг С/л (отношение ХПК/БПК  $\approx$ 2). Летучие жирные кислоты (карбоновые кислоты алифатического ряда от уксусной до гептановой,  $t_{\text{кип}} < 100^{\circ}\text{C}$ ) составляли 95% от общего органического углерода (ОУ), находящегося в фильтрате. В фильтрате также присутствовали летучие амины и спирты, их содержание составляло 0,8% и 0,7% ОУ соответственно. Содержание неполярных соединений было незначительным и составляло 0,04% ОУ. Вклад высокомолекулярных соединений  $\approx$ 1,3% ОУ, из них соединения с молекулярным весом между 1 000 и 50 000 составляли около 0,8% ОУ (табл. 4.2).

Второй фильтрат отбирался на участках свалки возрастом 2 года (отходы не утрамбовывали, а только покрывали песком) в стадии метаногенной ферментации, содержание органического вещества было относительно низким (≈2 100 мг С/л), основная часть органики представлена высокомолекулярными соединениями: 12% ОУ было приписано соединениям с молекулярным весом более 50 000 и 20% ОУ – соединениям с молекулярным весом между 1 000 и 50 000. Оставшуюся часть составляли соединения с низким молекулярным весом; присутствие летучих жирных кислот, аминов и спиртов не обнаружено, так как они полностью потреблялись метаногенными бактериями. К высокомолекулярным соединениям относилось гумусовое вещество, которое характеризуется тенденцией увеличивать молекулярный размер с возрастом свалки /78/. Среди низкомолекулярных соединений во втором фильтрате присутствовали гумусовые и фульвокислоты, при этом низкая величина БПК и высокое соотношение ХПК/БПК

Таблица 4.2 Содержание органических соединений (мг/л) в фильтрате свалок на стадиях ацидофикации (фильтрат 1) и метаногенной ферментации (фильтрат 2) /64/

Соединение	Стадия ацидо (фильтра			етаногенной ии (фильтрат 2)
	Содержание	ОУ*	Содержание	ОУ*
1	2	3	4	5
	Свободные летуч	ие жирные ки	слоты	
Уксусная	11 000	4 400	нпо	
Пропановая	3 760	1 829	нпо	
2-метил-пропановая	520	284	нпо	
Бутановая	9 890	5 395	нпо	
2-метил-бутановая	350	206	нпо	
3-метил-бутановая	320	188	нпо	
Пентановая	2 510	1 476	нпо	
4-метил-пентановая	70	43	нпо	
Гексановая	5 770	3 581	нпо	
Всего		17 402	нпо	0
	Летуч	ие амины		
Метиламин	6	2	нпо	
Триметиламин	83	51	нпо	
Трет-бутиламин	41	28	нпо	
Втор-бутиламин	102	67	нпо	
Изобутиламин	32	21	нпо	
Всего		169		0
	Cn	пирты		
Этанол	277	145	нпо	
Всего		145		0
Орган	ические соединени:	я, экстрагируе	мые гексаном	ı
Алифатические соединения	0,64	< 1	0,09	< 0,1

Окончание табл. 4.2

1	2	3	4	5
Ароматические соединения	1,21	≈1	0,38	< 0,3
Поляризованные соединения	12,5	≈7	4,38	2,5
Всего		≈9		≈3
	Высокомолеку	пярные соедине	гния	
Молекулярный вес > 50 000	ИП	100	ИП	252
Молекулярный вес 1 000–50 000	ИП	160	ИП	420
Всего		260		672
Всего расчетный О	V	17 985		675
Действительный ОУ		20 000		2 100
Неидентифицировани	ный ОУ	2 015		1 425

нпо – ниже предела определения; ип – измерено и пересчитано на ОУ;

(выше 140) указывают на то, что растворимые органические соединения, присутствующие на стадии ферментации, являются конечными продуктами деградации (табл. 4.2).

Содержание тяжелых металлов в двух типах фильтратов заметно отличается. Эти различия объясняются количеством органического вещества и стадией ферментации. В течение стадии ацидофикации (фильтрат I) металлы более растворимы, поскольку в фильтрате низкое значение рН 5,7, и происходит связывание металлов ионами свободных карбоновых кислот. В стадии метаногенной ферментации (фильтрат II) кислот практически нет, рН > 7, и имеется только относительно небольшое количество органических соединений, способных удерживать металлы в растворенном состоянии. В результате концентрация ионов металлов в растворе резко снижается, за исключением свинца, который образует очень устойчивые комплексы с гумусовыми кислотами (табл. 4.3) /64/.

 <sup>-</sup> рассчитано.

Таблица 4.3 Содержание тяжелых металлов в образцах фильтрата, мг/л /64/

Металл	Стадия ацидофикации (фильтрат 1)	Стадия метаногенной ферментации (фильтрат 2)
Fe	1120	40
Mn	53	0,24
Cd	0,01	0,02
Cu	0,65	0,20
Ni	1,04	0,40
Pb	0,17	1,0
Zn	54	1,6

# 4.3. Миграция органического вещества со свалочным фильтратом

Миграция влаги в свалке сопровождается переносом компонентов внутри свалочного тела и выносом их в почвы, зону аэрации и грунтовые воды. Общая картина движения и расхода фильтрата представлена на рис. 4.3. Наиболее важными физико-химическими процессами в свалочном теле являются комплексообразование, осаждение, растворение, адсорбция, ионный обмен, окисление и восстановление.

Формирующийся в свалке фильтрат неравномерно и прерывисто просачивается через массу отходов и удаляет растворенные соединения из тела свалки. Состав фильтрата во многом зависит от возраста свалки, молекулярный вес органического вещества со временем увеличивается. Так, согласно /45/, в фильтрате молодых свалок (возраст 4 года) содержится более 70% фракции органических веществ с молекулярным весом (мол. в.) ниже 500, примерно 12% с мол. в. от 500 до 10 000, около 18% с мол. в. > 10 000. В фильтрате более старых свалок (10 лет) – 28% веществ с мол. в. < 500, 5% — с мол. в. 500–10 000, 11% — 10 000–30 000, 17% — 30 000–50 000, 20% — 50 000–100 000, 19% — > 100 000.

Природа функциональных групп формирующихся соединений существенно влияет на поведение органического вещества, механизм накопления металлов в свалочном теле и их миграцию. Для органического вещества фильтрата молодых свалок характерна гомогенность в распределении функциональных групп, наличие связи СОО—, связей = CH<sub>2</sub> в длинных цепях жирных кислот, а также большое количество алифатических соединений

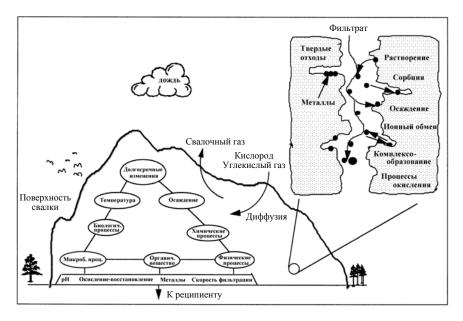


Рис. 4.3. Схематическая иллюстрация процессов в свалке /41/

и связей C=O. Спектроскопический анализ отдельных фракций фильтрата старой свалки показывает некоторые структурные отличия. В спектре фракции с мол. в. > 100~000 наблюдаются полосы поглощения, характерные для асимметричного и симметричного растяжения метильной и метиленовой групп, а также присутствие группировки  $-CH_2-C=O$ , группы C-OH вторичных спиртов и амидных групп C-N=.

Спектроскопические характеристики фракций 500 000–100 000 и 10 000–30 000 подобны указанной выше фракции с мол. в. > 100 000, меняется только количественное соотношение групп. Спектроскопические характеристики фракций с мол. в. 30 000–10 000 и 500–10 000 подобны. Это связи С=С, напряженные связи С=О в спиртах и эфирах, присутствие алифатического углерода в более или менее разветвленных цепях и метоксильных группах, связи С=С, а также С=О карбонильных групп. В фракции с мол. в. < 500 преобладают соединения алифатической природы и неорганические ионы в виде карбонатов и нитратов. Структурные характеристики и функциональные группы органических соединений фильтратов свалок разного возраста представлены в табл. 4.4 /45/. Имеются различия в содержании олефинов во фракции с мол. в. > 100 000, которых практически нет в образце 1 (возраст более 10 лет), но они присутствуют в образце 2

Таблица 4.4 Структурные характеристики различных молекулярных фракций свалочного фильтрата /45/

Молекулярный вес	Структурные свойства	Условия
1	2	3
Образец 1 (10 лет)		рН 8,5; ХПК = 2 400 мг/л
	-С-ОН в углеводах	
> 100 000	-C-SH	
50 000 - 100 000	$-CH_2-C(O)-OH(R)$	
$10\ 000 - 30\ 000$	$-CH_2-C(O)-NH(R)$	
	-C=C-	
$30\ 000 - 50\ 000$	-C-OH(R);	
$500 - 10\ 000$	-C(O)- карбонильные группы	
< 500	Неорганические ионы	
	-CH <sub>2</sub> -C(O)-OH	
Образец 2 (8 лет)		рН 8,7; ХПК = 2 870 мг/л
> 100 000	Олефиновые углероды	
	-С-ОН в углеводах	
	-C-SH	
	$-CH_2-C(O)-OH(R)$	
	$-CH_2-C(O)-NH(R)$	
	-С-ОН в углеводах	
50 000 - 100 000	-C-SH	
$10\ 000 - 30\ 000$	$-CH_2-C(O)-OH(R)$	
	$-CH_2-C(O)-NH(R)$	
$30\ 000 - 50\ 000$	-C=C-	
	-C-OH(R)	
	$-CH_2-C(O)-NH(R)$	
$500 - 10\ 000$	-C=C-	
	-C-OH(R)	
	-C(O)- карбонильные группы	
< 500	Неорганические ионы	
	-C-OH(R)	

1	2	3
	-CH <sub>2</sub> -C(O)-OH	
Образец 3 (4 года)		рН 6,4; ХПК = 9 100 мг/л
> 10 000		
$500 - 10\ 000$	Замещаемые алифатические цепи	
< 500	-C(O)-OH	

(возраст 8 лет), а также некоторые различия в составе фракции с мол. в. < 500. Кроме того, во фракции 30 000–50 000 образца 2 присутствуют амиды, которых нет в образце 1.

Органические соединения фильтрата способны адсорбироваться почвами и породами в процессе фильтрации и формировать «новую почвенную поверхность» с повышенной поверхностной активностью. Поглощение фильтрата почвами и породами регулируется составляющими самого фильтрата, и наибольшее влияние на изменение их свойств оказывает низкомолекулярная фракция органического вещества. В работе /45/ изучалась сорбция почвами (приповерхностный слой до 20 см) каждой молекулярной фракции и общего фильтрата. Результаты представлены в табл. 4.5, где отражено влияние состава фильтрата из муниципальных свалочных отходов в пригороде Рима. Все высокомолекулярные фракции не сорбировались в течение 96 часов, в отличие от фракции низкого молекулярного веса.

Таблица 4.5 Распределение молекулярных фракций ОУ (мг/г [%]) в процессе сорбции почвой ( $t_{\text{равновесия}} = 96$  часов) /45/

	Образец 1, возраст > 10 лет, рН 8,5	Образец 2, возраст > 8 лет, рН 8,7	Образец 3, возраст ≈ 4 года, рН 6,4
Всего	$0.94 \pm 0.15$ [100]	$0.87 \pm 0.12$ [100]	$3,31 \pm 0,23$ [100]
> 100 K	H/O*	H/O	
50-100 K	н/о	$0.03 \pm 0.00$ [3]	
30-50 K	н/о	$0.06 \pm 0.01$ [7]	
10-30 K	$0.12 \pm 0.01$ [13]	H/O	$0.85 \pm 0.04$ [26]
0,5-10 K	$0.12 \pm 0.02$ [13]	$0,23 \pm 0,02$ [26]	$0,55 \pm 0,02$ [17]
< 0,5 K	$0.13 \pm 0.02$ [14]	$0,51 \pm 0,03 [59]$	$1,93 \pm 0,08$ [58]

<sup>\*</sup> не определялось.

47

Процент сорбции, рассчитанный от первоначального количества углерода в каждой молекулярной фракции, составлял 80% для фракции мол. в.  $10\ 000-30\ 000,\ 68\%$  – для мол. в.  $500-10\ 000$  и 45% – для мол. в. <500. и равновесие для первых двух фракций достигалось за 24 часа, для третьей фракции – за 3 часа. Химическая сорбция почвенной поверхностью органических соединений с низким молекулярным весом более предпочтительна. Согласно кинетической теории Ленгмюра, количество адсорбированных молекул на единице площади в единицу времени зависит от молярной концентрации вещества. Повышенную склонность к адсорбции фракции низкомолекулярных соединений можно объяснить тем, что номинальная средняя молярная концентрация для низкомолекулярных веществ в единице объема выше, чем при тех же условиях для высокомолекулярных. Кроме того, эта фракция содержит соединения с ионными функциональными группами -СООН и -ОН, которые взаимодействуют с ионами металлов на поверхности поглотителя. При низких значениях рН можно предположить, что происходит протонирование макромолекул с образованием водородной связи между группами -ОН функциональных групп и кислородом поглощающей поверхности. Поливалентные катионы, находящиеся в фильтрате, могут действовать как мостики между анионными группами органических соединений и отрицательно заряженными участками на поверхности почв и пород.

Взаимодействие между низкомолекулярной фракцией органического вещества и поверхностью почв и пород приводит к образованию новой сорбирующей поверхности, которая в состоянии адсорбировать молекулы большего размера, составляющие высокомолекулярную фракцию. В целом можно заключить, что фракция низкомолекулярных веществ определяет кинетику сорбции высокомолекулярных соединений, которые, в свою очередь, обеспечивают накопление ионов металлов в почвах и породах. Авторы /46/ показали, что сорбция металлов, например, Си и Сd, гумусовым веществом соответствует изотерме Ленгмюра, тогда как сорбция на глинистых минералах соответствует изотерме Фройндлиха.

G. Petruzzelli и др. /103/ экспериментально изучали изменение сорбционных свойств сельскохозяйственных почв, которые в течение 5 лет обрабатывались жидкими стоками, а затем в течение 15 лет почвы находились в «спокойном» (без обработки) состоянии, при этом, возможно, в почве сохранились остаточные эффекты обработки. После прекращения добавления биомассы было установлено, что около 30% органического вещества задержалось в почве, и она проявляла значительное сродство к тяжелым металлам за счет адсорбции органических соединений на поверхности и образования новых сорбционных мест. Другими словами, происходит увеличение активной поглощающей поверхности почв, которая сохраняется и спустя 15 лет после прекращения поступления жидких отходов, так как период полураспада органического вещества в почвах составляет пример-

но 10 лет /103/. Степень изменения сорбционной способности почв зависит от состава добавляемых отходов, и только при обработке почв стоками с низким содержанием металлов можно обеспечить или сохранить новые активные сорбционные места.

## 4.4. Миграция тяжелых металлов с органическим веществом свалочного фильтрата

Металлы связываются органическим веществом либо по типу ионного обмена, либо за счет непосредственного образования комплексных соединений; процесс их адсорбции описывается изотермой Ленгмюра /103/. Изменение полной сорбционной емкости q<sub>m</sub> почв, обработанных стоками, показано в табл. 4.6; сорбционная емкость почв увеличивается для Zn почти в 2 раза (поглощение возрастает до 75%), тогда как для кадмия – примерно на 20% (поглощение возрастает до 27%).

Для монтмориллонита и каолинита интенсивность адсорбции кадмия не зависит от количества растворенного органического углерода, экстрагируемого из свалочного ила /31/. В системе «глина – металл – растворенный органический углерод» свободная энергия адсорбции  $\Delta G_{\rm agc}$  для ряда тяжелых металлов изменяется в последовательности Pb > Cu > Cd. Наблюдаемый порядок соответствует последовательности изменения констант образования комплексов металлов с гумусовыми кислотами. Авторы /31/ предполагают, что адсорбция свинца происходит за счет присоединения положительно заряженных металлорганических комплексов посредством катионных мостиков. Количество адсорбируемой меди снижается с ростом количества растворенного органического углерода, что свидетельствует об образовании устойчивых комплексов, которые остаются в растворе. В табл. 4.7 представлены значения свободной энергии адсорбции Pb, Cu и Cd

Таблица 4.6

Экспериментальные параметры уравнения Ленгмюра для контрольных (1) и обработанных (2) почв /103/

Металл	$q_m,\mu\Gamma/\Gamma$	К, мл/μг
Zn (1)	87,1	0,0181
Zn (2)	152	0,0595
Cd (1)	65,9	0,181
Cd (2)	84,4	0,119

на глинистых минералах, полученные при проведении данных экспериментов. Величина свободной энергии адсорбции кадмия – наименьшая для изученных металлов. Адсорбция на монтмориллоните происходит в большей степени, чем на каолините. Однако, когда величина адсорбции выражается в единицах удельной поверхности, и ее значения составляют 31 и 12,5×10<sup>3</sup> м<sup>2</sup>/кг для монтмориллонита и каолинита соответственно, то различия

Таблица 4.7 Статистические коэффициенты для уравнения регрессии изотермы адсорбции металлов глиной  $q_c = \beta C_{TS} + \alpha^a/31/$ 

Металл	Глина <sup>б</sup>	α, моль С/кг	β, м³/кг	LnK <sup>B</sup>	$\Delta G_{ad} \ (\kappa \Gamma)^{\Gamma}, \ \kappa Дж/моль \ C$	$\Delta G_{ad}  (\text{M}^2)^{\text{д}} \ $ кДж/моль $C$
Pb	M	0,131	0,182	$5,20 \pm 0,04$	$-12,9 \pm 0,1$	$-21,5 \pm 0,1$
Cu	M	-0,048	0,135	$4,91\pm0,05$	$-12,2 \pm 0,1$	$-20,8 \pm 0,1$
Cd	M	-0,000	0,082	$4,\!41\pm0,\!07$	$-10,9 \pm 0,2$	$-19,6 \pm 0,2$
Pb	К	0,055	0,086	$4,\!46\pm0,\!03$	$-11,0\pm0,1$	$-21,9 \pm 0,1$
Cu	К	0,108	0,003	$3,\!37\pm0,\!12$	$-8,4 \pm 0,3$	$-18,4 \pm 0,6$
Cd	К	0,066	0,022	$3,12\pm0,13$	$-7,7\pm0,3$	$-18,3\pm0,4$

 $<sup>^{</sup>a}$   $q_{c}$  – полная сорбционная емкость C (моль C/кг глины);  $\alpha$ ,  $\beta$  – коэффициенты линейной изотермы;  $C_{TS}$  – равновесная концентрация растворенного органического углерода (РКРОУ) жидких стоков;

в значениях  $\Delta G_{\text{адс}}$  для этих минералов снижаются. Т.Н. Christensen /53/ исследовал влияние состава свалочного фильтрата на комплексообразование кадмия и его распределение в почвах с разным содержанием глинистых минералов (13 образцов почв). Изучены фильтраты различного генезиса: (1) – твердых бытовых отходов, (2) – жидких отходов и (3) – остатков шлака и золы после инсенерации отходов (Дания, Копенгаген и его окрестности).

Состав фильтратов приведен в табл. 4.8. Как видно из представленных результатов, свалка твердых бытовых отходов достигла фазы метаногенеза, имеет высокое значение рН 8,3 и высокую концентрацию сульфат-иона, что указывает на увеличение окислительно-восстановительного потенциала. Фильтрат 2 от жидких стоков получен в устойчивой анаэробной фазе переработки отходов до их высушивания. Фильтрат 3 получен промыванием шлака и золы после инсенерации отходов в цистернах. Кадмий в фильтратах может находиться в трех видах: подвижных, малоподвижных и устойчивых (связывающие 98–99% Cd, высокие константы устойчивости) комплексов. Значительные количества малоподвижных и подвижных соединений кадмия участвуют в перераспределении или сорбции, устойчивые комплексы мигрируют через почвы. Общая равновесная концентрация

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> М – монтмориллонит, К – каолинит;

<sup>&</sup>lt;sup>в</sup> K – константа равновесия, или линейный коэффициент распределения;

 $<sup>^{\</sup>Gamma}\Delta G_{ad}(\kappa\Gamma)$  — средняя свободная энергия (энергия  $\Gamma$ иббса) адсорбции РКРОУ;

 $<sup>^{\</sup>rm A}\Delta G_{\rm ad}\left({\rm M}^2\right)$  — средняя свободная энергия (энергия Гиббса) адсорбции РКРОУ, где К (не показано) измеряется в  ${\rm M}^3/{\rm M}^2$ .

Таблица 4.8 Состав фильтратов на стадии метаногенеза /53/

Генезис		Удельная	VIII	Cl	$SO_4$	Na	K	Mg	Ca
фильтрата	pН	проводи- мость, м сек/см	ХПК, мг О₂/л			MI	√л		
Свалки	8,3	11,1	1340	4900	710	5250	2100	165	15
Осадки сточных вод	7,05	4,4	950	330	< 5	1025	310	80	135
Остаток ин- сенерации	7,7	35,1	260	9000	600	3150	4310	65	110

Cd может изменяться до 50%, отражая различную сорбционную способность почв, но наблюдаемая устойчивая концентрация комплексов зависит только от типа фильтрата. Фильтрат от инсенераторов в основном содержал свободные двухвалентные ионы кадмия (неорганические комплексы), которые хорошо сорбировались почвами, и концентрация этих ионов в равновесном состоянии заметно уменьшалась с увеличением количества поглотителя так же, как и для малоподвижных комплексов. Количество устойчивых комплексов кадмия в фильтрате инсенераторов было незначительно (до 2 мкг/л) и не менялось с увеличением массы поглотителя. Это показывает, что такие комплексы не принимают участия в процессе адсорбции. Для фильтратов свалок твердых бытовых отходов и жидких стоков содержание устойчивых комплексов кадмия выше, а следовательно, выше и их миграционная способность. Коэффициенты распределения кадмия в почвах находятся между 3 и 70 л/кг /53/. Изотермы сорбции кадмия почвами из фильтратов линейны, и уравнения регрессии распределения кадмия в системе почва-фильтрат следующие.

Для инсенераторов S = -0.1373 + 0.0706 С (S - сорбированное количество кадмия, мкг Cd / г почвы; С - равновесная концентрация кадмия в растворе, мкг Cd/л) с коэффициентом корреляции <math>r = 0.9996; Cd<sub>уст</sub> = 1.95 мкг Cd/л.

Для фильтрата твердых бытовых отходов: S = -0.1164 + 0.0102 C, r = 0.9908,  $Cd_{ver} = 11.4$  мкг Cd/л.

Для фильтрата жидких отходов: S = -0.1709 + 0.0151 C, r = 0.9933, Cd<sub>vcr</sub> = 11.3 мкг Cd/л.

В свалочных фильтратах с высоким содержанием органического вещества (свалки и жидкие отходы) имелось значительное количество устойчивых комплексов кадмия, средняя концентрация которых составляла примерно  $10.3 \pm 1$  мкг Cd/л и не изменялась с ростом количества поглотителя.

Именно устойчивые комплексы Cd могут составлять угрозу загрязнения подземных вод.

Адсорбцию Cu и Cd сельскохозяйственными почвами, обработанными фильтратами свалок разного возраста, изучали N. Calace и др. /45, 46/. Фильтрат «старой» свалки (10 лет) содержал набор органических компонентов с широким диапазоном молекулярных весов. В фильтрате молодых свалок (4 года) этот диапазон значительно сужен. Авторы показали, что сорбция Cd возрастала на почвах, обработанных фильтратом «старых» свалок с высоким значением рН 8,5, тогда как содержание Cu увеличивалось в почвах, обработанных фильтратами «молодых» свалок, рН 6,4. В целом, адсорбция меди обработанными почвами возрастает вне зависимости от возраста фильтрата и связана с содержанием низкомолекулярной фракции органического вещества. Большая часть меди удерживается в твердой почвенной фазе в неподвижной форме. Подвижные формы металлов присутствуют в небольших количествах. Изменение рН сопровождается изменением состояния металлов: в кислых средах и окислительной зоне металлы могут находиться в свободном ионном состоянии. При высоких значениях рН часть металлов, связанных с органическим веществом, становится подвижной, образуя анионные комплексы.

В фильтратах и жидких стоках содержится значительное количество как взвешенного, так и растворенного органического вещества, и результаты исследования D.P.H. Laxen и R.M. Harrison /86/, посвященного изучению состояния ряда металлов (Cd, Cu, Pb, Fe, Mn) в этих средах, показали, что медь связана в комплексы с органическим веществом с молекулярным весом < 10 000, но основная часть меди находилась в связанном состоянии с фракцией органического вещества с мол. в. 500–1 000 (47% связано с фракцией < 0,015 мкм). Значительная часть кадмия (45%) в присутствии органического вещества связана с фракцией < 0,015 мкм и с коллоидной фракцией 0,08–0,4 мкм.

В присутствии органического вещества ионы металлов вступают в конкурирующие реакции; при этом идет преимущественное образование комплексов с медью (45%) и частично – с кадмием и свинцом. Только небольшая часть свинца (10%) будет связываться с органическим веществом низкомолекулярного веса с фракцией < 0,015 мкм. В основном, Рb находится во фракции 0,4–1 мкм (77%) и имеет большую адсорбционную склонность к глинам и гидроксидам железа.

Железо связано с фракцией > 12 мкм (58%). Остатки его равномерно распределяются среди других фракций, и только 4% железа находится в наиболее мелкой фракции < 0,015 мкм, подтверждая, что оно в незначительной степени образует комплексные соединения с органическим веществом с мол. в. <  $300\,000$ . Марганец почти полностью связан (83%) с наи-

меньшей фракцией < 0.015 мкм. Полученные результаты показывают, что способность к седиментации в свалочных фильтратах среди изученных металлов изменяется в ряду Fe > Pb > Cu > Cd > Mn.

Процессами, препятствующими переносу элементов, являются осаждение и адсорбция. А. Bagchi /30/ проводил изучение механизмов естественного очищения фильтрата свалок от металлов и влияния различных факторов на эти механизмы (табл. 4.9). Как видно из таблицы, адсорбция и осаждение относятся к основным геохимическим процессам, определяющим распределение металлов в системе раствор – порода.

В местах захоронения твердых отходов в конце анаэробной фазы до 99,9% металлов находится в осадке /40, 41/. F. Bordas и A. Bourg /38/ полагают, что в осадках основными адсорбентами металлов являются оксигидроксиды железа и марганца, а также органическая материя либо как самостоятельная фаза, либо как пленка на минеральных частицах. Процесс адсорбции существенно зависит от рН, но при этом необходимо принимать во внимание соотношение твердая фаза – жидкость. Изучение влияния концентрации твердой фазы в суспензии на ремобилизацию Cu, Pb, Zn и Cd из загрязненных осадков показало, что доля растворенного металла заметно возрастала, когда концентрация осадка в суспензии снижалась /38/. При изменении концентрации осадка от 50 до 0,1 г/л эта доля увеличивалась до 57% в зависимости от металла: в большей степени увеличение происходило для меди и цинка (табл. 4.10). Расчет констант поверхностного комплексообразования при адсорбции металлов (рН 5) показал их соответствие ряду поглощения природными осадками Pb > Cu > Zn > Cd (табл. 4.11) /38, 55, 118/. Изучаемая поверхность, для которой производился расчет, содержала 46% SiO<sub>2</sub>, 15,5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4,9% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 14% органического вещества, остаточная гумидность - 3%, катионообменная способность (CEC) – 220 мкг-экв/г, удельная площадь поверхности – 7,6 м $^2$ /г. Когда концентрация суспензии снижается за счет разбавления, возрастает коэффициент ремобилизации (F), который определяется отношением концентрации металлов в растворе к концентрации первоначально адсорбированного металла:

$$F = [M^{2+}] / {=S-OM^{+}}_{0},$$

где  $\{=S-OM^+\}_0 = \{=S-OM^+\} + [M^{2+}]; \{ \}$  означает концентрацию поверхностных участков в моль/л, а [ ] – молярную концентрацию металла или протонов в моль/л.

Авторы /55/ полагают, что при разбавлении происходит сокращение участков поверхности, отвечающих за адсорбцию металлов.

Таблица 4.9 Действие основных механизмов истощения компонентов фильтрата /30/

Компонент фильтрата	Основной механизм истощения	Подвижность в глинистой среде
Алюминий	Осаждение	Низкая
Аммоний	Обмен, биологическое поглощение	Умеренная
Мышьяк	Осаждение, адсорбция	Умеренная
Барий	Адсорбция, обмен, осаждение	Низкая
Бериллий	Осаждение, обмен	Низкая
Бор	Адсорбция, осаждение	Высокая
Кадмий	Осаждение, адсорбция	Умеренная
Кальций	Осаждение, обмен	Высокая
ХПК	Биологическое поглощение, фильтрация	Умеренная
Хлорид	Разбавление	Высокая
Хром	Осаждение, обмен, адсорбция	Низкая (Cr <sup>3-</sup> ), высокая (Cr <sup>6-</sup> )
Медь	Адсорбция, обмен, осаждение	Низкая
Цианид	Биологическое окисление, адсорбция	Высокая
Фторид	Обмен	Высокая
Железо	Осаждение, обмен, адсорбция	Умеренная
Свинец	Адсорбция, обмен, осаждение	Низкая
Магний	Обмен, осаждение	Умеренная
Марганец	Осаждение, обмен	Высокая
Ртуть	Адсорбция, осаждение	Высокая
Никель	Адсорбция, осаждение	Умеренная
Нитрат	Биологическое поглощение, разбавление	Высокая
Калий	Адсорбция, обмен	Умеренная
Селен	Адсорбция, обмен	Умеренная
Кремний	Осаждение	Умеренная
Натрий	Обмен, разбавление	От низкой до высокой
Сульфат	Обмен, разбавление	Высокая
Цинк	Адсорбция, обмен, осаждение	Низкая

Таблица 4.10 Концентрация растворенного металла (%) в зависимости от соотношения твердой и жидкой фаз /38/

Отношение твердая / жидкая, г/л	Cu	Pb	Zn	Cd
0,1	58	23	71	75
50	3	0,2	14	37

Металл	Cu	Pb	Zn	Cd	
$-log \beta^S$	2,3	0,8	3,6	4,3	
−log K <sup>S</sup>	1,95 - 4,02	1,66 - 3,36	3,19 - 4,91	3,73 - 5,47	

### Глава 5. ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ГЛИНИСТЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

При отведении территорий под складирование отходов предусматривается определенная конструкция дна свалок с целью максимального предотвращения проникновения фильтрата в водоносные горизонты, в особенности в грунтовые воды. Как правило, для этой цели используются слабопроницаемые глинистые отложения. Ряд исследователей отмечают, что растворенное органическое вещество свалочных фильтратов и жидких отходов адсорбируется на монтмориллоните и каолините при преобладании процесса химического взаимодействия с глинистыми минералами с участием физической адсорбции. Наиболее вероятные реакции – (1) ион-дипольное взаимодействие, в котором участвует поверхностный заряд глинистых минералов и диполь органического сорбата; (2) Ван-дер-Ваальсовы силы или водородные связи через гидратированную поверхность глинистых минералов; (3) обменный процесс с катионом в комплексе органического вещества и гидроксильной или кислородной группой самого поглотителя. Кроме сорбции возможны химические реакции между глинистыми минералами и органическими молекулами. Степень физической адсорбции ограничена величиной внешней поверхности сорбента. Она уменьшается с ростом энтропии конфигурации химического соединения, и для высокомолекулярной фракции преобладает селективная адсорбция РОВ по химическому механизму, причем эта фракция адсорбируется в два раза сильнее, чем низкомолекулярная /31/. Многими исследователями /55, 72/ отмечалась селективная адсорбция высокомолекулярной фракции РОВ на окислах алюминия и глинистых минералах. Изотерма адсорбции имеет линейный характер, среднее значение изостерической теплоты адсорбции  $\Delta H =$ 0 ± 2 кДж/моль РОВ жидких отходов. В целом все эти реакции приводят к органическому или так называемому гумусовому покрытию глинистых минералов.

Взаимодействие органического вещества с глинистыми минералами – один из важных моментов в захоронении углерода, несмотря на то, что поглощение органических веществ из жидких отходов на глинистых минералах обратимо и ограничено внешней поверхностью минералов. Для глинистого слоя, который применялся для выстилания дна свалки бытовых

отходов (Севилья, юг Испании), анализ образцов, отобранных на трех глубинах – 1–1,5 м (возраст 6 мес.), 3–3,5 м (возраст 18 мес.), 6,5–7 м (возраст 24 мес.). – показал, что с увеличением глубины растет содержание органического углерода и азота. В вытяжках из глин преобладают кислотные органические анионы по сравнению с другими составляющими фильтратов. Следует отметить снижение содержания углеводородов n-C<sub>8</sub>, n-C<sub>9</sub> и n-C<sub>10</sub> с глубиной и, в противоположность этому, резкое возрастание количества масляной кислоты – n-C<sub>4</sub>. Относительные концентрации анионов показаны в табл. 5.1 /62/, где содержание  $n-C_6$  принято за 100%. Отмеченное распределение летучих жирных кислот (ЛЖК) свидетельствует о продолжающейся биохимической ацетогенной деградации органических соединений в анаэробной фазе на этапе ферментации целлюлозы и других отходов. На это указывает также рост содержания разветвленных органических соединений по сравнению с их линейными аналогами, так как биодеградация последних происходит гораздо легче. Таким образом, отношение количества органических кислот с линейной и с разветвленной структурой молекул будет снижаться по мере протекания процесса метаногенеза. Распределение ЛЖК по глубине подтверждает эти выводы.

Общее содержание аминокислот, как и других кислот, не имеет однородного закономерного распределения по глубине (табл. 5.1). Количество одних кислот снижается с глубиной, тогда как другие селективно накапливаются. Возможно, такое распределение связано с различным составом биомассы. Кроме того, некоторые аминокислоты, например, аргинин и пролин, легче, чем другие, вступают в метаболические процессы. Неожиданное появление на глубине полисахаридов, вероятно, связано с их биосинтезом «de novo» анаэробными микроорганизмами.

Количество гумусового вещества в вытяжке также увеличивается с глубиной. Накопление устойчивых органических молекул и ГК связано с растущим сопротивлением липидов к разложению в фазе анаэробной деградации. Сравнение трех почвенных слоев показывает, что липидная составляющая проявляет очень малые изменения содержания с глубиной, и никаких изменений во времени не происходит.

Изучение хроматограмм экстрактов липидов показало, что в них содержится большое количество п-алканов, п-жирных кислот и небольшие количества других антропогенных и биогенных небиодеградируемых полярных соединений. Во всех слоях присутствуют п-алканы в четком двумерном распределении. Гомологи в ряду  $C_{13}$ — $C_{24}$  имеют максимум при  $C_{16}$  и очень сильное преобладание четных по углероду соединений перед нечетными. Гомологи в ряду  $C_{25}$ — $C_{35}$  не проявили никакого преобладания нечетных соединений над четными и обнаружили небольшое преобладание соединений  $C_{29}$  и  $C_{31}$ , что подтверждает их антропогенное происхождение из сырой нефти или растительного воска. В образцах действительно присутствовала кромка нерастворившейся комплексной смеси разветвленных

Таблица 5.1 Содержание органических веществ в образцах разного возраста /62/

Образец, возраст (мес.)	B1, 6	B2, 18	B3, 24		
глубина (м)	1-1,5	3,0–3,5	6,5–7,0		
Аминокислоты					
1	2	3	4		
Содержание аминокислот в твердых образцах (п-моль/г)					
аспарагиновая кислота	0,0	0,0	0,0		
глютаминовая кислота	1,0	2,2	4,7		
серин	2,2	0,0	0,0		
глицин	5,5	0,0	0,0		
гистидин	13,7	18,5	48,3		
аргинин	90,0	7,5	20,2		
треонин	0,0	225,9	422,7		
аланин	32,7	0,0	0,0		
пролин	361,3	52,0	48,0		
тирозин	3,3	6,9	1,4		
валин	7,7	20,9	27,5		
метионин	0,5	19,9	38,2		
цистеин	5,0	1,5	0,8		
изолейцин	8,1	11,5	15,3		
лейцин	8,4	18,1	23,8		
фенилаланин	5,3	8,4	11,4		
лизин	2,0	0,0	1,6		
Распределение летучих жирных кислот и ароматических соединений в водорастворимой фракции образцов (%)					
изо-С <sub>4</sub>	0,0	2,8	2,8		
н-С4	4,7	25,2	31,8		
изо-С <sub>5</sub>	6,5	14,0	16,8		
н-С <sub>5</sub>	30,8	45,8	62,6		
изо-С <sub>6</sub>	6,5	4,7	4,7		
н-С <sub>6</sub>	100,0	100,0	100,0		
н-С <sub>7</sub>	39,2	28,0	60,7		

Окончание табл. 5.1

1	2	3	4
н-С <sub>8</sub>	82,2	38,3	57,0
н-С9	36,4	8,4	10,3
<i>н</i> -C <sub>10</sub>	6,5	2,8	4,7
бензойная кислота	3,7	6,5	8,4
фенилуксусная кислота	20,6	18,7	41,1
фенилпропионовая кислота	17,8	4,7	30,8
отношение линейные / разветвленные	10,4	7,9	8,0
отношение алифатические / ароматические	7,4	9,0	4,3

и циклических углеводородов, представляющих собой нефтяные остатки. Также были идентифицированы различные терпены, тритерпенолы и стиролы, имеющие природное происхождение. Во всех экстрактах липидов основными компонентами являлись высшие жирные кислоты нормального строения, содержащие 14-22 атомов С, и неразветвленные спирты с 12-32 атомами С – все с явным предпочтением четных значений атома углерода и максимумом при С<sub>16</sub> и С<sub>22</sub>. Эти соединения происходят от липидов биомассы высших растений, присутствующей в свалке. В вытяжках обнаружены также следы разветвленных жирных кислот микробиального происхождения, метилкетоны и гидроксиалкановые кислоты. Заслуживает внимания рост с глубиной количества жирных ненасыщенных кислот С<sub>18-1</sub>, тогда как хорошо известно, что они очень восприимчивы к бактериальной гидрогенизации. Возможно, рост их содержания связан скорее с бактериальным биосинтезом «de novo», чем с дегидрогенизацией их насыщенных аналогов. Происхождение этих липидов, обнаруженных в герметизирующих свалочные отложения глинистых слоях, изучено в работе W. Püttman и R. Bracke /105/, где авторы объясняют образование липидов ферментативным гидролизом растительных восковых эфиров свалочной биомассы с последующим микробиальным или каталитическим окислением, либо декарбоксилированием жирных кислот и спиртов.

Во всех образцах были найдены соединения антропогенного происхождения: диалкилфталаты, применяющиеся в качестве пластификаторов и являющиеся повсеместными загрязнителями; триалкиламины и линейные алкилбензолы, поступающие от различных химчисток; другие стойкие поверхностно-активные вещества от бытовых моющих средств, а также следы полихлорированных бифенилов – все эти соединения присутствовали в компостах муниципальных свалок.

Анализ образцов уплотненного подстилающего слоя, состоящего из глин, в свалке в Geldern-Pont (Германия) после 8 лет ее эксплуатации показал, что органические соединения накапливались в основном в верхней части глинистого уплотнения на глубине до 20 см с максимальными концентрациями в слое 5-10 см (10-кратное превышение по отношению к исходному содержанию). Большая часть этих соединений представляла собой полярные гетерополимолекулы, небольшую часть составляли насыщенные ароматические углеводороды. Наименьшие количества относились к нижнему слою – 35–46 см, но и это их содержание было в 7 раз выше исходных значений. Фракция алканов состояла из длинноцепочечных углеводородов нечетного ряда, относящихся к воскам высших растений, а также из соединений ряда  $C_{14}$ — $C_{20}$ , происходящих от бактерий и водорослей. Влияние органического вещества наземных высших растений резко возрастает в верхней части разреза, особенно проявляясь в слое до 10 см, где преобладают соединения  $n-C_{23}$  и  $n-C_{33}$ . Их концентрация в 200–300 раз выше, чем в контрольном образце. Исследование так называемой «ароматической» фракции показало, что полициклические ароматические углеводороды, такие, как фенантрен и монометилфенантрены, почти исчезают в слое 0-35 см по сравнению с их первичной концентрацией в нижнем слое 35-46 см и в исходных глинах. Вместо «ароматической» фракции были обнаружены высшие кислородсодержащие алифатические соединения альдегиды и кетоны. Все эти соединения происходят из восковых эфиров растительной биомассы свалочных отходов. Они, вероятно, гидролизуются в соответствующие кислоты и спирты. Кислоты с четными значениями атомов углерода могут декарбоксилироваться до п-алканов нечетного ряда. Алкан-2-оны не содержатся в растительных восках. Вероятно, некоторые жирные кислоты микробиально окисляются до бета-кетокислот, используя неорганические доноры кислорода. Дальнейшее декарбоксилирование приводит к метил-кетонам нормального строения с преобладанием нечетного количества атомов углерода. Другим источником альдегидов и кетонов может быть микробиальное бета-окисление соответствующих палканов в глинах. п-Альдегиды, присутствующие в восках растительной биомассы, трансформируются в спирты, которые подвергаются дегидрогенизации на глинистых минералах или металлах, присутствующих в глинах (катализаторы). Окисление альдегидов до соответствующих кислот не происходит из-за недостатка свободного кислорода. Эфиры карбоксильных кислот легко расщепляются при гидролизе в воде. Наиболее вероятный путь гидролиза – через микробиальную ферментацию или каталитический гидролиз внутри глинистого уплотнения или в теле свалки.

Почти полное отсутствие ароматических углеводородов в слое до 35 см может быть результатом выщелачивания или деградации ароматических соединений анаэробными микроорганизмами. Что касается накопления алифатических соединений, то эффект выщелачивания маловероятен /42/.

Для сравнения авторы /42/ провели два лабораторных исследования геохимических процессов в глинах при прохождении через них фильтрата индустриальных свалок (Neuenhausen, Германия) в течение 9 недель и 19 месяцев; толщина поглощающего слоя глин – 12 см. Индустриальные свалки имеют более сложный состав отходов, чем муниципальные. Изучаемая свалка содержала отходы и стоки от коксовых батарей, химических и металлургических производств (особенно гидроксиды железа и алюминия) и пыль. Для этой свалки характерен высокий уровень содержания неорганических соединений: N-NH<sub>4</sub> - 7 500-9 000 мг/л, NaCl - 30 000- $40\ 000,\ K^+ - 15\ 000 - 20\ 000,\ SO_4{}^2 - 20\ 000,\ X\Pi K - 19\ 000 - 29\ 000\ MΓ/π,\ БΠΚ<sub>5</sub>$  $-8\,000-13\,000$  мг/л, pH  $\approx 9,0-9,2$ , -a также экстрагируемого из фильтрата органического вещества ≈ 220 мг/л. В состав органической фазы входили в большом количестве моноароматические и полярные алифатические (линейные и разветвленные) соединения с различным числом гетерозаместителей. Моноароматические соединения состояли главным образом из фенолов, анилинов, пиридинов и их производных, капролактама и продуктов его трансформации – все они являлись продуктами химического производства; фенолы, вероятно, поступали со стоками от производства коксовых батарей. Следует отметить, что в фильтрате содержалось много карбоновых кислот и фенолов, рН никогда не опускался ниже 9 даже при достижении стадии ацетогенеза. Все кислоты нейтрализовались в щелочных условиях, создаваемых большим количеством щелочных катионов, присутствующих в фильтрате.

При пропускании фильтрата свалок через глины в течение 9 недель было установлено, что происходит значительное увеличение общего содержания органического вещества в глинах по сравнению с исходным состоянием; при этом накопление в верхнем слое почти вдвое больше, чем в нижнем. Количество экстрагируемой органической материи также резко увеличивается по сравнению с исходными глинами. Ее анализ показал, что в экстрактах преобладают летучие жирные кислоты, которые изменяют состав исходных глин. Это свободные изо- и п-кислоты с длиной цепи С2-С8: наибольшее содержание капроновой кислоты, за ней следуют валерьяновая и масляная кислоты и соединения низкого молекулярного веса – пропионовая и уксусная кислоты. Кроме того, в большом количестве обнаружены бензойная кислота и фенол. Поскольку большинство глинистых минералов имеют низкую способность к анионному обмену из-за отрицательного заряда поверхности, органические кислоты не притягиваются поверхностью минералов, и поэтому свободные кислоты остаются в экстракте, тогда как содержание в нем других ингредиентов фильтрата заметно ниже. Эти результаты говорят о продолжительной биохимической ацетогенной деградации органических соединений в процессе фильтрации в глинах.

После ферментативного гидролиза растворимых мономеров оставшиеся полимеры и преобладающие моноароматические соединения индустри-

ального происхождения будут деградировать под воздействием некоторых анаэробных бактерий. Пути анаэробной деградации моноароматических соединений в инфильтрующихся водах можно представить как анаэробный метаболизм через использование неорганических электронных акцепторов, таких, как  $SO_4^{2-}$  или  $NO_3^-$ , микроорганизмами *Pseudomonas sp.*, *Moraxella sp.* и др.; ароматические соединения разрушаются до своих предшественников с расщеплением кольца и последующим  $\beta$ -окислением до алифатических кислот. Возможна также метаногенная ферментация без использования связанного кислорода адаптированным сообществом бактерий, которые в состоянии утилизировать моноароматические субстраты.

W.S. Evans /58/ предложил различные промежуточные пути в восстановительных средах через расщепление бензольных колец до алициклических соединений, где гексановая кислота (n– $C_6$ ) и гептановая кислота (n– $C_7$ ) будут преобладающими соединениями. В дальнейшем они расщепляются до более коротких кислотных гомологов,  $CO_2$  и  $CH_4$ . Экспериментальное исследование показало накопление в глинах больших количеств карбоновых (летучих жирных) кислот  $C_3$ – $C_8$  и в меньших количествах – бензойной и фенола. Накопление органических веществ в верхней части уплотнителя указывает на преобладание ацетогенного процесса и также объясняется прогрессивным ростом разветвленных изомеров в верхней части по сравнению с линейными структурами, биодеградация которых происходит быстрее. Таким образом, отношение количества линейных и разветвленных структур цепей органических кислот будет снижаться с ростом метаногенеза.

Дальнейшее разложение карбоновых кислот в глинах может осуществляться благодаря высокому содержанию окисленных неорганических акцепторов, таких, как сера, железо. Кроме того, микропленка глинистых минералов находится под воздействием просачивающихся вод, и после 4-5 недель внутри поглотителя образуются первые трещины, а затем происходит сжатие минеральных агрегатов. Наблюдаемая флокуляция может быть вызвана разрушением диффузионного двойного слоя на поверхности глин. Наложение двойных слоев отдельных глинистых частиц является причиной отталкивания частиц, которое контролирует процесс флокуляциидефлокуляции глинистой суспензии, а также набухание и сжатие глин и, наконец, их проницаемость. Разрушение двойного электрического слоя вызвано снижением диэлектрической постоянной поровых флюидов из-за резкого увеличения содержания в них полярных органических молекул из фильтрата. Диэлектрическая постоянная поровых вод будет, по-видимому, основным фактором, контролирующим толщину и устойчивость двойного слоя на поверхности глин. Таким образом, органические соединения из просачивающихся вод оказывают непосредственное влияние на гидравлическую проводимость пород, выстилающих дно свалок /42/.

Предварительные результаты изучения накопления органического вещества при пропускании свалочного фильтрата через глинистые породы в течение 19 месяцев показали, что те глины, в которых кислотность была низкой (рН около 3,5), характеризовались высоким накоплением свободных ЛЖК. Для глин с нейтральным значением рН 7,5 отмечалось преимущественное накопление соединений с высоким молекулярным весом и увеличение рН до 8,5. Значение рН в глинах зависит от количества в них обменных катионов, особенно щелочных. Глины с высоким значением рН содержат большее количество щелочных катионов, особенно  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ , которые оказывают буферирующее действие на РОВ, так как эти ионы на поверхности глин вступают в реакции с галоген-ионом органических кислот, создавая щелочную среду. Другие факторы, определяющие рН, – это концентрация карбонатов и окислительно-восстановительный потенциал: в кислых глинах выше количество восстанавливаемых неорганических соединений (особенно железа), которые могут быть использованы для микробиальной респирации.

Результаты проведенного исследования показали важность процесса последовательной микробиальной деградации глин и влияние этих процессов на состав и свойства глинистых минералов. Так, было отмечено, что минералогические преобразования происходили, в основном, в верхнем слое уплотнения свалок; при этом уменьшалось содержание смектитов и увеличивалось содержание иллитов и смешанно-слойных минералов /42/.

Разрушение глинистых минералов в подстилающих слоях в свалках также было установлено только в верхнем 5 см слое, который подвергался интенсивному воздействию фильтрата в течение 25 лет. Ниже этой глубины никакие текстурные изменения не были обнаружены /102/.

Органическое вещество, адсорбированное на неорганических коллоидах или глинистых минералах, может десорбироваться при изменении ионной силы раствора, фильтрующегося через поглотитель. Изменение ионной силы свалочного фильтрата может происходить из-за обильных дождей или тающего снега, а также при поступлении фильтрата в природные воды. При разбавления стоков деионизированной водой увеличивался выход органических веществ в раствор, при этом гумусовые вещества выделялись в большей степени по сравнению с протеинами и углеводами /79/. Разбавление вызывает изменение концентрации катионов в растворе и связанное с этим изменение заряда поверхности частиц, что приводит к дефлокуляции.

Десорбция органических соединений с поверхности поглотителя может быть связана с гидролизом соединений на этой поверхности. Как правило, скорость гидролиза зависит от кислотности среды и степени влажности. Значение рН на поверхности поглотителя отличается от такового в растворе, и, например, на поверхности монтмориллонита и каолинита эта величина может быть на 1–2 единицы меньше, чем общая кислотность в

растворе. Однако, как показано в работе М.М. El-Amamy и Т. Mill /57/, природа поглотителя — монтмориллонита или каолинита — в водных суспензиях оказывала незначительное влияние на изменение скорости гидролиза органических соединений, тогда как рост влажности в сухих глинах до максимальной величины адсорбции воды увеличивал скорость гидролиза в 10 раз. Кроме того, авторы /57/ в своем исследовании показали, что при добавлении гумусовых кислот к глинам скорость гидролиза органических соединений снижается, и, например, константа скорости гидролиза эпоксида падает в присутствии ГК на 40%. Следовательно, в почвах с низким содержанием гумусового вещества скорость гидролиза органических соединений будет определяться влажностью и кислотностью среды.

### Глава 6. ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Органические соединения вместе со свалочным фильтратом поступают в подземные воды, где происходит разбавление фильтрата и, возможно, десорбция органических соединений, поглощенных взвешенным веществом. Состав растворенного органического вещества (РОВ) свалочного фильтрата зависит от возраста свалки и степени деградации. На стадии ацетогенеза содержание органического вещества в фильтрате очень высокое, на 95% оно состоит из летучих жирных кислот. На стадии метаногенеза органическая нагрузка в фильтрате относительно низкая и состоит из высокомолекулярных соединений, из которых около 32% — с молекулярным весом выше 1 000 /64/; содержание карбоновых кислот, аминов и спиртов незначительно. Несмотря на то, что на стадии метаногенеза содержание РОВ в фильтрате заметно снижается, оно составляет тысячи миллиграммов на литр. По мере увеличения возраста свалки в составе РОВ появляются гумусовые вещества.

Высокое содержание РОВ типично для подземных вод, загрязненных свалочным фильтратом. Органическое вещество само по себе может загрязнять подземные воды, но очень часто оно влияет на миграцию других компонентов, участвуя в окислительно-восстановительных процессах, образуя комплексы с тяжелыми металлами и связывая гидрофобные органические соединения. При исследовании состава РОВ в пробах грунтовых вод, отобранных в 7 м ниже по потоку от свалки Vejen (Дания) в анаэробной зоне, J.B. Christensen и др. /49/ выделили три фракции гумусовых веществ, составлявшие 82-83% от общего количества растворенного органического углерода, из которых фульвокислоты с молекулярным весом около 1800 Da составляли примерно 60% от общего количества гумусовых веществ, гидрофильная фракция с молекулярным весом около 2100 Da – 30%, гуминовые кислоты с молекулярным весом около 2600 Da – 10%. Судя по результатам кислотно-основного титрования, проводимого для оценки комплексующей способности различных фракций, в составе фульвокислот и гидрофильной фракции преобладали карбоксильные функциональные группы, содержание которых составляло примерно 6 мг-экв/г, и слабокислые, преимущественно фенольные группы, содержание которых в фульвокислотах -1 мг-экв/г, а в гидрофильной фракции -3 мг-экв/г.

В гуминовых кислотах карбоксильные группы содержались в количестве до 3 мг-экв/г, а слабокислые группы – до 1,5 мг-экв/г. В целом все три фракции проявляли большое сходство в отношении особенностей комплексообразования и переноса тяжелых металлов в подземных водах.

Растворенное органическое вещество может связывать тяжелые металлы в комплексные соединения, увеличивая их подвижность в подземных водах. Однако, как показано на примере миграции Cd, Ni и Zn в подземных водах, загрязненных свалочным фильтратом со свалкиVejen (Дания)  $\frac{48}{9}$ , влияние комплексообразования на скорость миграции металлов незначительно. Относительная скорость миграции металлов ( $V_W$ ) в водоносном горизонте рассчитывается по уравнению:

$$V_{\rm M} / V_{\rm W} = 1 / (1 + p K_{\rm d} / \epsilon),$$

где  $V_M$  — скорость миграции воды, р и  $\epsilon$  — соответственно плотность и пористость водоносных пород,  $K_d$  — коэффициент распределения. Отношение р /  $\epsilon$  обычно порядка 5 кг/л для песчаных водонасыщенных слоев, а так как величина  $K_d$  в рассматриваемых экспериментах во всех случаях больше 10 л/кг (табл. 6.1), относительная скорость миграции может быть рассчитана по уравнению:

$$V_{\rm M} / V_{\rm W} = 1/(5 \ {\rm K_d}).$$

Как показали экспериментальные исследования, в результате комплексообразования кадмия, никеля и цинка с растворенным органическим веществом, поступившим со свалочным фильтратом, величины  $K_d$  уменьшились, а скорости миграции металлов соответственно увеличились в 2–6 раз. Однако, несмотря на это, относительная скорость миграции осталась низкой

Таблица 6.1 Коэффициенты распределения ( $K_d$ ) кадмия, никеля и цинка в подземных водах, загрязненных свалочным фильтратом /48/

Проба	POY*,	Кадмий		Никель		Цинк	
	г С/л	K <sub>d</sub> , л/кг	Доверительный интервал, л/кг	$K_d, \ _{JJ/K\Gamma}$	Доверительный интервал, л/кг	K <sub>d</sub> , л/кг	Доверительный интервал, л/кг
1	0,232	60	57–74	18	18–19	_	-
2	0,131	174	172–175	58	57–60	457	437–477

<sup>\*</sup> растворенный органический углерод.

и составляла менее 1,2% от скорости миграции воды. Роль комплексообразования исследуемых металлов с растворенным органическим веществом оказалась весьма незначительной при характерных для подземных вод на данном участке концентрациях органического вещества (до 0,25 г С/л) /48/. Приблизительные оценки показали, что влияние РОВ на миграцию Cd, Ni, Zn в водонасыщенных слоях прямо пропорционально константе комплексообразования и обратно пропорционально коэффициенту распределения иона металла, сорбируемого в матрице водонасыщенных слоев.

Относительная скорость миграции кадмия при изменении концентрации органического вещества в фильтрате от 0 до 250 мг С/л составляет  $1.5-3.3\times10^{-3}$  на глубине 2 м ниже уровня грунтовых вод и  $0.4-1.1\times10^{-3}$  на глубине 5 м ниже уровня грунтовых вод; для никеля —  $2-11\times10^{-3}$  и  $1-3.5\times10^{-3}$  на глубинах 2 м и 5 м соответственно; для цинка —  $0.18-0.45\times10^{-3}$  на глубине 5 м. Условные константы комплексообразования  $\log K_C$  для Cd, Ni, Zn возрастают по ряду Zn < Cd < Ni, но содержание этих элементов находится в узкой области концентраций — 4.08-4.68 моль/л. При высокой концентрации металлов образование комплексов происходит в меньшей степени, чем при низкой (на уровне мкг/л), а условные константы комплексообразования снижаются при высокой концентрации металлов на порядок /48/.

О значительных изменениях состава подземных вод, вызванных загрязнением фильтратов, неоднократно сообщалось в литературе /32, 35, 66-68/. Поступление органического вещества и восстановленных форм неорганических соединений, таких, как метан, аммоний, сероводород и растворимые соединения железа, в аэробные водные пласты приводит к формированию буферных условий для окислительно-восстановительных реакций. Ряд окислительно-восстановительных зон, развитых в загрязненных водоносных горизонтах, контролируется комплексом геохимических реакций, включающих, помимо окислительно-восстановительных процессов, ионный обмен, растворение-осаждение, сорбцию. Отмечается также важная роль соединений Fe (III) в различных его формах, которое может быть основным окислительно-восстановительным буфером при восстановлении органических и неорганических соединений и таким образом замедлять их миграцию и ограничивать протяженность анаэробной части шлейфа загрязнения /32/. Восстановленное Fe (II) может оставаться растворенным в подземных водах, участвовать в ионном обмене с твердой фазой либо осаждаться в виде сульфида или карбоната. Фактическое распределение Fe (II) контролируется составом подземных вод и типом осадков. Если осаждаются значительные количества соединений в восстановленной форме, то будет ограничена их миграция и, следовательно, сократятся размеры анаэробной части шлейфа /66/.

Общее распределение осажденного железа в водоносных горизонтах представлено на рис. 6.1. Как видно, содержание Fe (III) на расстоянии от

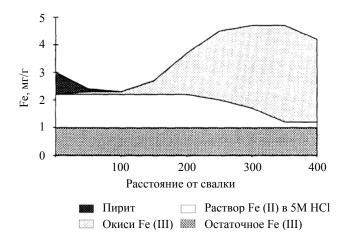


Рис. 6.1. Распределение Fe (II) и Fe (III) вдоль центральной линии потока в шлейфе фильтрата свалки /68/

свалки 0-200 м очень низкое, далее его концентрация увеличивается. Значительные концентрации растворенного железа вблизи свалки указывают на то, что идет восстановление остаточного Fe (III), которое могло быть структурно связано с глинистыми минералами или крупными кристаллами медленно восстанавливающихся оксидов железа. Растворенное Fe (II) мигрирует с загрязненными подземными водами, однако этот процесс замедляется ионным обменом: 2% из восстановленного Fe (II) находится в растворенной форме, менее 20% – в ионообменной и более 80% – в твердой фазе. Пирит осаждается в метаногенной и сульфатредуцирующей зонах. Общая окислительная способность, связанная с оксидами трехвалентного железа, была низкой (0-10 мкг-экв/г) в первых 150 м шлейфа; на расстоянии от 150 до 300 м она возрастала до 20-60 мкг-экв/г, а максимальных значений 60-110 мкг-экв/г достигала на расстоянии 320-380 м, т.е. окислительная способность осадков расходовалась в зоне восстановления железа. Здесь резко возрастает восстановительная способность осадков (ВСО) (от 50 до 600 мкг-экв/г) по сравнению с фоновыми значениями для незагрязненных осадков в тех же водоносных горизонтах (15–25 мкг-экв/г). Такие высокие значения ВСО были определены при образовании пирита в метаногенной зоне и высоком содержании органического вещества в осадках -1 мг С/г по сравнению с 0.3 мг С/г в незагрязненных осадках, которые и пополняли восстановительную способность осадков /68/. Это исследование показало, что Fe (III) в форме оксидов создает определенную буферную среду для поступающего фильтрата в восстановительных условиях. Восстановление Fe (III) с последующим осаждением Fe (II) и ионным обменом существенно уменьшает размер шлейфа анаэробного фильтрата.

Повышенные значения Fe (II), как и Mn (II), являются индикаторами процессов восстановления Fe (III) и Mn (IV). На примере подземных вод под муниципальной свалкой в Trandum (Нидерланды) изучено распределение окисленных и восстановленных форм железа и марганца /35/. Экспериментально показано, что выщелачивание железа и марганца из свалочного тела не является основным процессом, ответственным за высокие концентрации этих элементов в подземных водах, так же, как и ионнообменные процессы. Присутствие ионов аммония совместно с повышенными концентрациями растворенного железа и марганца используется для определения восстановительных зон железа и марганца. Обе зоны расположены очень близко, и возможно только небольшое их перекрытие, так что присутствие одного растворенного вида исключает другой. Однако в других работах сообщается, что разделить эти зоны трудно: восстановление железа может происходить в условиях, допускающих восстановление марганца /68, 98/. Тем не менее, термодинамические расчеты показали, что зона восстановления марганца следует за зоной восстановления железа, что и наблюдалось в экспериментах /35/.

Загрязнение азотом водоносных горизонтов на участках поступления фильтрата незначительно. Присутствие аммония в подземных водах объясняется аммонификацией органически связанного азота в фильтрате, что и является индикатором восстановительной среды. Изменение форм азота наблюдалось вблизи свалки Trandum с помощью скважины 1 у границы свалки и скважины 2, расположенной ниже по потоку подземных вод /35/. В скважине 1 установлены фильтры на глубинах 5, 6,5 и 11 м ниже уровня подземных вод (УПВ), а фильтр скважины 2 располагался на 3 м ниже УПВ. В скважине 1 на глубине 5 и 6,5 м азот находился только в виде аммония, тогда как на большей глубине (11 м) присутствовали как нитрат (1,6 мг/л), так и аммоний (5 мг/л), что, возможно, было связано с наличием смешанных вод из восстановленной зоны и незагрязненных подземных вод. В скважине 2 в 35 м ниже по потоку азот присутствовал в виде нитрата, аммония и следов нитрита, так как в эту скважину поступали воды из восстановительной зоны и из зоны нитрификации, куда инфильтровались кислородсодержащие дождевые воды. В скважине, расположенной на расстоянии 250 м, были обнаружены только нитраты, т.е. эта скважина была вне зоны развития восстановительных условий шлейфа свалки.

Величина потенциала окислительно-восстановительного равновесия  $S^{2-}/SO_4{}^{2-}$  определяется концентрацией сульфата в растворе, и при концентрациях ниже 5 мг/л очевидно, что эти ионы израсходованы в процессах сульфатредукции. Наличие высоких концентраций ионов аммония в суль-

фатредуцирующей среде при отсутствии сульфат-ионов показывает, что это наиболее устойчивая форма азота в таких условиях. В сульфатредуцирующей среде ионы железа осаждаются в виде сульфидов, и их концентрация в растворе, как правило, незначительна, что и наблюдается в скважинах ниже по потоку от свалки, но на весьма ограниченной территории. В зоне сильной сульфатредукции можно обнаружить подвижное железо (II); это объясняется избытком растворенных форм Fe<sup>2+</sup> по сравнению с растворенной формой S<sup>2-</sup>. F.H. Chapelle и D.R. Lovely /47/ утверждают, что присутствие железоредуцирующих бактерий исключает сульфатредукцию на той же площади, но из полученных данных следует, что трудно провести разделение этих зон, и, вероятно, все же происходит их перекрытие /35/. D. Postma и R. Jakobsen /104/ считают, что восстановление Fe (III) и сульфата может происходить совместно или даже обратимо в зависимости от устойчивости присутствующих оксидов железа и рН.

Последовательность расположения окислительно-восстановительных зон была установлена в исходно аэробных водонасыщенных слоях на примере шлейфа свалки, обогащенного органическим веществом, которое поступало в подземные воды в течение 15 лет (муниципальная свалка Vejen в Дании), и показана на рис. 6.2 /67/. Ближайшая к свалке восстановительная зона — метаногенная, за ней следует зона сульфатредукции, значительно перекрывающаяся с зоной восстановления железа и марганца протяженностью более 300 м. Зона восстановления нитрата распространяется от свалки до 400 и более и на глубину до 20 м.

Окислительно-восстановительные процессы играют важную роль в миграции неорганических и органических соединений в подземных водах. Органическое вещество, поступающее в подземные воды со свалочным фильтратом, участвует в окислительно-восстановительных процессах и подвергается окислению.

Железовосстанавливающие микроорганизмы в анаэробных условиях разлагают органические соединения с окислением их до диоксида углерода; микроорганизмы также способны восстанавливать многие металлы и переводить их в малоподвижные формы. Это очень важный процесс для анаэробных условий, но он никак не влияет на качество воды в неглубоких, грунтовых водоносных горизонтах, которые обычно аэробны. Однако при поступлении свалочных фильтратов в подземных водах могут развиться анаэробные условия. В водоносных горизонтах, загрязненных органическим веществом, обычно выделяются обширные зоны, в которых восстановление железа (ІІІ) является основным «Конечным Электроно-Акцепторным Процессом» (КЭАП). Обычно зона, где преобладает восстановление Fe (ІІІ), находится ниже по потоку от зоны образования метана и восстановления сульфата и выше зоны восстановления нитрата и Mn (IV). Причина такого распределения заключается в том, что метаногенез и восстановление сульфата достигают значений окислительно-восстановительного

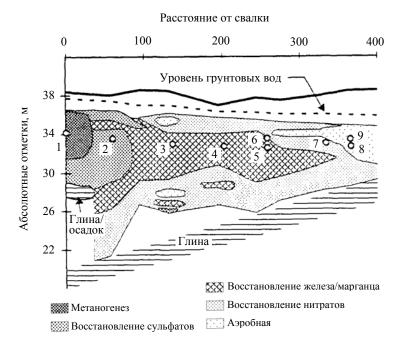


Рис. 6.2. Окислительно-восстановительные зоны, определенные путем анализа проб грунтовых вод под свалкой (1) и ниже по потоку (2–9) /67/

потенциала, необходимых для КЭАП, при таких условиях, когда микробиальный процесс восстановления железа ограничен доступностью Fe (III), в то время как в присутствии Mn (IV) и нитрата никакого перекрытия не происходит /97/.

Одной из серьезных проблем, связанных с окислительно-восстановительными процессами в подземных водах, является окисление ароматических углеводородов, поступающих со свалочными фильтратами. Как правило, этот процесс происходит в анаэробных условиях в присутствии восстанавливающих микроорганизмов. При изучении деградации ароматических углеводородов при микробиальном восстановлении железа были выделены культуры микроорганизмов, ответственных за этот процесс. Известными микроорганизмами, способными окислять толуол до диоксида углерода с помощью Fe (III) в отсутствии кислорода, являются Geobacter metallireducens. Они также способны окислять некоторые другие моноароматические соединения, включая фенол и п-крезол /90, 91/. Значительная

деградация ароматических соединений в загрязненных водоносных горизонтах под свалками отмечалась в работах /27, 98, 112/. При этом окисление происходило без адаптационного периода, так как микроорганизмы обладают необходимыми для окисления энзимами. Изучение окисления бензола показало, что он устойчив в анаэробной среде, включая и осадки, в которых восстановление железа было конечным электроно-акцепторным процессом. Однако при добавлении хелатирующих агентов, например, нитрилотриуксусной кислоты, деградация бензола до диоксида углерода проходила за 100 дней /93, 97, 111/, а в присутствии в качестве хелатирующего агента гумусовых кислот время окисления заметно сокращалось /95/. Хелатирующие агенты увеличивают доступность железа, находящегося в осадках, для микроорганизмов, переводя его в растворенное состояние.

На скорость и степень окисления ароматических соединений в железоредуцирующей зоне загрязненного водоносного горизонта влияют различные факторы. Из них определяющими являются количество и форма Fe (III). Большая часть железа в подземной гидросфере находится в форме нерастворимых оксидов, но их структура различна и изменяется от слабо окристаллизованных до кристаллических образований. Слабо окристаллизованные формы наиболее доступны для микроорганизмов и легко восстанавливаются, тогда как восстановление кристаллических соединений оксидов железа видами Geobacter происходит намного медленнее. В этой связи количество органического вещества, которое может быть окислено в водонасыщенном слое, ограничено количеством доступного слабо окристаллизованного железа (III). Однако в присутствии подходящих электронных доноров, таких, как ацетат-ион, который образуется в анаэробных условиях, и Fe (III) как электронного акцептора формируются новые популяции бактерий, родственных Acidobacterium capsulatum и Holophaga foetida, которые подобно видам Geobacter и ферментам видов Geothrix потребляют различные простые органические кислоты как электронные доноры. Еще один фактор, лимитирующий процесс деградации органических соединений, - восстановление нерастворимых оксидов железа (Ш) при прямом физическом контакте с ними микроорганизмов; восстановление облегчается при добавлении хелатирующих агентов, среди которых особенно эффективны гумусовые вещества. Авторы работ /54, 96, 115/ предполагают, что микроорганизмы используют группу хинона в молекулах гумусовых веществ как электронный акцептор для восстановления железа либо переносят электроны к многочисленным другим внеклеточным хинонам и восстанавливают гумусовые соединения. Микробиально восстановленные гумусовые и другие внеклеточные хиноны могут переносить электроны к трудно растворимым оксидам Fe (III), которые, в свою очередь, окисляют гумус в форму, действующую как электронный акцептор для железовосстанавливающих микроорганизмов. В присутствии оксидов железа даже

небольшое количество гумуса может способствовать окислению значительных количеств органического вещества по механизму окисления-восстановления. Помимо этого гумусовые вещества помогают микроорганизмам восстанавливать такие устойчивые соединения Fe (III), которые они не могут восстановить в отсутствие гумуса, например кристаллические оксиды железа — гетит и гематит или структурное Fe (III) в глинистых минералах /96/.

Железовосстанавливающие микроорганизмы могут переносить электроны не только к органическим соединениям, но и к металлам и металлоидам. Так, известно, что уран (VI) хорошо растворим в воде и поэтому мигрирует в подземные воды, но в присутствии микроорганизмов происходит его восстановление до урана (IV), который осаждается, что и предотвращает его дальнейшую миграцию /92/. Загрязнение подземных вод технецием (VII), связанное с использованием ядерных материалов, заметно снижается в присутствии Fe-восстанавливающих микроорганизмов, так как они переводят Тс (VII) в Тс (IV), соединения которого не растворимы в воде /88/. Сообщается о переводе соединений растворимого и токсичного хрома (VI) в менее растворимые и менее токсичные соединения хрома (III) /94/, а также о восстановлении растворимого кобальта (III) в комплексе с этилендиаминотетраацетатом до кобальта (II), который, по всей вероятности, адсорбируется в водонасыщенном слое /44/, и о восстановлении растворимого селена /85/.

Присутствие неорганических соединений в подземных водах может быть связано как с загрязнением фильтратами свалок, так и с естественным поступлением из геологической среды, поэтому очень важно разделение источников и использование некоторых характерных для них неорганических элементов как индикаторов загрязнения. M.O. Looser и др. /89/ изучили поведение 49 элементов, а также трития в свалочных фильтратах различных участков захоронения – Швейцария (31 участок), Италия (7 участков), Франция (4 участка) при различном составе отходов: городские, сельскохозяйственные, промышленные и смешанные. Было исследовано более 500 проб подземных вод и показано, что и находящиеся под влиянием свалочного фильтрата, и природные подземные воды могут содержать одни и те же элементы, причем природное влияние может быть сильнее, чем антропогенное. Такие элементы, как Со, Al, As, Cr, I, Li, Mo, Rb, U, могут использоваться в качестве индикаторов загрязнения только в том случае, если известен состав компонентов геологической среды. Выделены четыре основные группы элементов с их средними концентрациями:

1. *Макрокомпоненты*. Высокие концентрации общих неорганических компонентов этой группы составляют более 1 г/л. Это анионы – гидрокарбонаты, сульфаты, нитраты, нитриты и хлориды; катионы – калий, магний, кальций, натрий, аммоний.

- 2. Элементы с малыми и следовыми концентрациями. Малые концентрации составляют около 100 мг/л и характерны для Вг, В, Р, Sг, Fe, Mn. Следовые элементы имеют среднюю концентрацию менее 0,5 мг/л, но более 0,01 мг/л. К ним относятся I, Ba, Al, Zn, Rb, Ni, Li, Cr, Se, Ti, V, Co, Cu. В отличие от других элементов этой группы, следы Se всегда присутствуют в фильтратах.
- 3. *Микроэлементы*. Часть элементов этой группы имеют значения концентраций в области от 0,1 до 10 мкг/л. Это Mo, W, Zr, Cs, Ag, Sn, Pb, As, Sb, Cd, U, Sc, La, Bi, Ga, Hg. Некоторые из них не всегда определяются: W, Cs, As, Sb, Cd, Sc, Bi, Ga, Hg.
- 4. Некоторые следовые количества элементов не фиксировались в фильтратах из-за низкой концентрации (менее 0,1 мкг/л) Ве, Ge, Nb, Ru, Rh, Pd, In, Te, Hf, Ta, Re, Os, Ir, Pt, Au, Tl, Ce, Nd, Th.

Основным правилом относительно содержания элементов в фильтрате является снижение концентрации по мере возрастания атомного веса.

Интересные особенности отмечены для фильтратов свалок промышленных и токсичных отходов: As, Ag, Se, Cs, Sc, Bi, Ga, Hg, W присутствовали исключительно в отложениях отходов этого типа. Бытовые и инертные отходы не содержат каких-либо следовых элементов, в основном в свалочных фильтратах присутствовали Cu, U, La, B, Al, Ni, Co, Zn, Li. Такие элементы в фильтрате, как Se, As, Ag, Bi, Ga, Cs, Br, Cd, связаны с электронной и металлургической промышленностью, в бытовых отходах они присутствуют в очень малых концентрациях и в более устойчивых химических формах, таких, как пигменты пластических материалов.

Маркерами антропогенного загрязнения подземных вод являются Ті, Co, V, Ni, Cu, Ba, Br и B, проявляющие аномальные концентрации. В незагрязненных подземных водах отсутствуют Cs, Sb, Sn, Ag, Bi, La, Se и тритий /89/.

Органические соединения, присутствующие в коммунально-бытовых, промышленных и сельскохозяйственных стоках, часто служат причиной снижения окислительно-восстановительного потенциала в подземных водах. Эти вещества расходуют кислород на свое окисление и трансформацию и служат причиной возникновения анаэробных процессов. В результате концентрация кислорода в подземных водах снижается до первых мг/л (при обычной концентрации 10 мг/л), или он вообще исчезает. Такие подземные воды широко распространены, и их Еh уменьшается от характерных для неглубоких водоносных горизонтов значений +400–500 мВ до отрицательных значений. Следствием этого процесса является расширение Еh-pH границ миграции многих элементов-комплексообразователей, особенно железа, ртути, бериллия, хрома, свинца, мышьяка и т.д. Их миграция резко возрастает в присутствии продуктов трансформации органических веществ. В анаэробных условиях в результате микробиологических про-

цессов конечным продуктом деградации многих органических соединений является метильный радикал, образующий токсичные метилированные соединения ртути, мышьяка, свинца, олова, германия. Растворимость этих соединений достаточно велика, что создает возможность их накопления в подземных водах. Помимо метильного радикала в подземных водах идентифицировано большое количество органических карбоновых кислот, аминокислот, образующих устойчивые комплексы со многими ионами металлов, в результате чего происходит расширение Еh-рН границ водной миграции элементов-комплексообразователей. По данным /8/, в присутствии органических кислот соединения железа (III) не гидролизуются в околонейтральных подземных водах до значений Eh +400-450 мB, при которых в отсутствие органических веществ оно находится в твердой фазе Fe(OH)3; расширяются также и нижние Eh-границы его нахождения в подземных водах. Так, экспериментально установлено, что в околонейтральных средах реальный потенциал системы  $Fe^{+3}$  /  $Fe^{+2}$  может снижаться до значений < 100 мВ в 0,1 М растворе щавелевой кислоты. Это означает, что в околонейтральных средах Eh-граница существования растворенного железа (III) в загрязненных подземных водах может достигать отрицательных значений. Подобные изменения химического состава подземных вод под влиянием загрязняющих веществ наиболее активно происходят в зоне грунтовых вод, однако анализ тенденций таких изменений показывает, что они характерны и для более глубоких горизонтов напорных вод.

Содержание ионов металлов в растворенном состоянии в фильтратах – одна из наиболее важных проблем с точки зрения угрозы качеству подземных вод. Растворимость многих элементов может значительно изменяться в зависимости от Eh-pH условий. Как уже отмечалось, окислительновосстановительный потенциал в свалочных фильтратах может изменяться от +400 мВ до -100 мВ. В этих границах Ећ были проведены экспериментальные определения равновесных концентраций многих элементов и сравнены с расчетными значениями /61/. В табл. 6.2 приведены значения равновесных концентраций элементов в свалочном фильтрате свалки Raindor в Германии (Бавария), где в течение 8 лет проводились еженедельные измерения окислительно-восстановительного потенциала. Как показали результаты измерений, значения Еһ свалочного фильтрата изменялись в диапазоне от 100 до 300 мВ, значения рН – от 7,5 до 8,5. За исключением сурьмы при Eh = 300 мB, растворимость наиболее значимых для окружающей среды тяжелых металлов и металлоидов низкая, поскольку, как отмечают авторы /61/, металлы участвуют в процессе формирования вторичных минералов в свалочном теле. Среди них наиболее часто встречаются соединения меди, цинка и железа с карбонатами, сульфатами, фосфатами и гидроксидами. Минералы, присутствующие в свалке и определенные в скважинах при бурении, и вторичные минералы, образовавшиеся в свалке за несколько лет, приведены в табл. 6.3. Найденные хорошо сформи-

Таблица 6.2 Расчетные и измеренные концентрации элементов в свалочном фильтрате (мг/л) при различных Eh /61/

n	Расчет	Измеренный Eh	
Элемент	0 мВ	300 мВ	183 мВ
1	2	3	4
pН	7,37	7,44	8,46
Ag	$2,14\times10^{-4}$	$7,89 \times 10^{-1}$	$1,57 \times 10^{-2}$
Al	$2,72\times10^{-2}$	$3,01\times10^{-2}$	$4,11\times10^{-2}$
As	$2,69 \times 10^{-5}$	$3,40\times10^{-5}$	2,19
В	$2,32\times10^{+1}$	$2,32\times10^{+1}$	$3,07\times10^{+1}$
Ba	$4,33\times10^{-2}$	$3,24\times10^{-2}$	$5,36\times10^{-2}$
Br	$1,24\times10^{+2}$	$1,06 \times 10^{+2}$	$6,62\times10^{+1}$
C	3,11	3,43	1,00×10 <sup>+2</sup>
Ca	$4,17\times10^{+3}$	$3,16\times10^{+3}$	$5,01\times10^{+2}$
Cd	$1,95\times10^{-1}$	$9,25\times10^{-2}$	$1,88 \times 10^{-2}$
Cl	$1,87\times10^{+4}$	$1,63\times10^{+4}$	$5,68\times10^{+3}$
Co	$1,09 \times 10^{-4}$	$1,11\times10^{-4}$	$2,09\times10^{-2}$
Cr	$4,78 \times 10^{-13}$	$1,49 \times 10^{-12}$	$5,69\times10^{-2}$
Cu	$1,46\times10^{-4}$	$2,63\times10^{-2}$	$9,27\times10^{-2}$
F	$6,71\times10^{-1}$	$7,13\times10^{-1}$	7,62
Fe	$4,88 \times 10^{-5}$	$1,39 \times 10^{-8}$	1,16
Hg	$6,98 \times 10^{-10}$	5,71	$5,00\times10^{-3}$
K	$3,23\times10^{+2}$	$2,96 \times 10^{+2}$	$7,60\times10^{+2}$
Li	$2,30\times10^{+2}$	$2,31\times10^{+2}$	$1,34 \times 10^{+1}$
Mg	$2,12\times10^{+2}$	$1,60 \times 10^{+2}$	$2,56\times10^{+2}$
Mn	3,17	2,21	$4,05\times10^{-1}$
Mo	$3,48\times10^{-3}$	$3,78\times10^{-3}$	$9,72\times10^{-1}$
N	$7,87\times10^{+1}$	$7,91\times10^{+1}$	$4,29\times10^{+1}$
Na	$6,59\times10^{+3}$	$6,56 \times 10^{+3}$	$4,13\times10^{+3}$
Ni	$1,21\times10^{-1}$	$9,31 \times 10^{-2}$	1,09
P	$2,58 \times 10^{-6}$	$2,94 \times 10^{-6}$	3,22
Pb	$7,78 \times 10^{-1}$	$4,94 \times 10^{-1}$	$6,51\times10^{-3}$

Окончание табл. 6.2

1	2	3	4
S	4,65×10 <sup>+2</sup>	5,67×10 <sup>+2</sup>	8,78×10 <sup>+2</sup>
Sb	$1,19\times10^{-2}$	$1,57\times10^{+2}$	$4,06\times10^{-1}$
Se	$3,38\times10^{-20}$	$1,29\times10^{+1}$	$9,67\times10^{-2}$
Si	2,80	2,82	$1,68\times10^{+1}$
Sn	$3,00\times10^{-3}$	$3,02\times10^{-3}$	$7,70\times10^{-3}$
Sr	$2,32\times10^{-1}$	$1,65\times10^{-1}$	$9,49\times10^{-1}$
Ti	$1,01\times10^{-5}$	$1,02\times10^{-5}$	$8,00\times10^{-3}$
V	$2,36\times10^{-3}$	$2,91\times10^{-3}$	$2,74\times10^{-1}$
W	$1,41\times10^{-5}$	$1,80 \times 10^{-5}$	$6,64 \times 10^{-1}$
Zn	$1,35\times10^{-1}$	$6,53\times10^{-2}$	$1,91\times10^{-1}$

рованные кристаллические минералы и некоторые полукристаллические фазы доказывают протекание процесса перекристаллизации, а среди преобладающих новообразований отмечается устойчивая тенденция фиксации тяжелых металлов в группу гидроталькитов /61/.

Вопрос о возможности нахождения в подземных водах комплексных соединений металлов с органическим веществом был рассмотрен J.B. Christensen и др. /50/. В своих исследованиях они показали, что в загрязненных фильтратом подземных водах при концентрации органического вещества более 60 мг/л до 90% меди и свинца находится в виде комплексных соединений с органикой, однако миграция тяжелых металлов существенно зависит от рН фильтрата. Так, в околонейтральном свалочном фильтрате (рН 6,79) подвижность металлов располагалась в ряду Cu > Zn > Pb > Cd, но для кадмия и свинца она существенно ограничивалась осаждением CdCO3 и PbCO<sub>3</sub> и в меньшей степени сдерживалась сорбцией. Миграция Cu<sup>2+</sup> и Zn<sup>2+</sup> при рН 6,79 тормозилась катионным обменом, при этом концентрация цинка была наиболее высокой, за ним следовали медь, свинец и кадмий. В целом, в нейтральных растворах  $Cd^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  значительно менее подвижны, чем  $Cu^{2+}$  и  $Zn^{2+}$ . В более кислом фильтрате при pH 3,91 основным фактором, сдерживающим миграцию, был ионный обмен, и подвижность как  $Cd^{2+}$ , так и  $Pb^{2+}$  заметно возрастала. Ряд подвижности ионов металлов в кислой среде фильтрата: Cd > Zn > Cu > Pb. Влияние pH существенно сказывается на миграции кадмия и свинца и намного меньше для меди и цинка /119/.

Поведение ионов тяжелых металлов в свалочных фильтратах также определяется связью с неорганическими ионами в процессах осаждения, ионного

Таблица 6.3  $\label{eq:Muhepanhhie} \mbox{Минеральные фазы свалочного тела} \\ \mbox{и образование вторичных минералов во времени } /61/$ 

	-й год 3-й год	5-й год
1	2 3	4
Оксиды	·	
γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Магнетит
ZnO	Цинкит	Цинкит
$MnO_2$		Пиролюзит
Cu <sub>2</sub> O		Куприт
Гидрооксиды		
$\alpha$ -Al(OH) $_3$ Байер	ИТ	
-Zn(OH) <sub>2</sub> Wulfin	ngite Wulfingite	
$\gamma$ -Zn(OH) <sub>2</sub>		Ashoverite
Ca(OH) <sub>2</sub>	Портландит	
γ-FeOOH	Лепидокрокит	Лепидокрокит
α-FeOOH		Гетит
Галогениды		
СаF <sub>2</sub> Флюо	рит Флюорит	Флюорит
$Zn_5(OH)Cl_2\cdot H_2O$		Simonkolleite
$Cu_2Cl(OH)_3$		Атакамит
Карбонаты		
СаСО <sub>3</sub> Кальн	ит Кальцит	Кальцит
$Me_6(II)Me_2(III)[(OH)_{16}](CO_3)\cdot 4H_2O$ Гидро	талькит Гидроталькит	
$Ni_3(OH)_4(CO_3)\cdot 4H_2O$	Заратит	
$Ni_2CO_3(OH)_2$		Nullaginite
ZnCO <sub>3</sub>		Смитсонит
$Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$		Гидроцинкит
Сульфаты		
CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O Гипс	Гипс	Гипс
$Ca_3(CO_3)(SO_4)[Si(OH)_6]\cdot 12H_2O$ Таума	сит	
$Ca_6Al_2(OH)_4(SO_4)_3 \cdot 32H_2O$	Эттрингит	Эттрингит

1	2	3	4
BaSO <sub>4</sub>		Барит	Барит
NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O		Ретгерсит	
$Cu_4(SO_4)(OH)_6\cdot 4H_2O$		Роуволфит	Роуволфит
$(Zn,Cu)_2Al_2(OH)_6(SO_4)_{0,5}\cdot 3H_2O$			Zn-вудвардит
$ZnFe_2(SO_4)_4 \cdot 14H_2O$			Lishizhenite
ZnSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O			Гуннингит
ZnFe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH)·7H <sub>2</sub> O			Цинкоботрио- ген
Cu <sub>15</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>22</sub> ·6H <sub>2</sub> O			Рамсбекит
CuPb(SO <sub>4</sub> )(OH) <sub>2</sub>			Линарит
$Cu_{19}Cl_4(SO_4)(OH)_{32} \cdot 3H_2O$			Коннелит
$Cu_4Al_2SO_4(OH)_{12}$ · $xH_2O$			Вудвардит
$Cu_4(OH)_6SO_4$			Брошантит
CuFe(SO <sub>4</sub> )(OH) 4H <sub>2</sub> O			Гильдит
Фосфаты			
$Fe_3(PO_4)2\cdot 8H_2O$	Вивианит	Вивианит	
Fe(PO <sub>4</sub> )·2H <sub>2</sub> O	Штренгит		
$A1_4(PO_4)_3(OH)_3$		Троллеит	
$Zn_2(OH)(PO_4)\cdot 1,5H_2O$		Спенсерит	Спенсерит
$(Fe,Mn,Ca)_3(PO_4)_2$			Графтонит
$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$		Гидрат фосфата железа	
$Fe_3(PO_4)_2$		Саркопсид	
$Me(PO_4)_2(OH)_2 \cdot 8H_2O$		Металл фосфат гидроксид	
$Zn_2(OH)(PO_4)$		Тарбуттит	
$Zn_2Fe(PO_4)_2\cdot 4H_2O$			Фосфофиллит
$CaZn_2(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$			Шольцит
$Cu_2(PO_4)(OH)$			Либетенит
$Cu_5[(OH)_2(PO_4)]_2$			Псевдомалахи
$Cu_3(PO_4)(OH)_3$			Корнетит
$CuFe_6(PO4)_4(OH)_8\cdot 4H_2O$			Халькосидери

обмена или комплексообразования. Применяя геохимическое моделирование, D.L. Jensen и др. /76/ рассчитали формы нахождения Fe (II) и Mn (II) в загрязненных подземных водах и показали, что Fe (II) преимущественно находилось в свободной форме  $Fe^{2+}$  (около 80%), и около 20% железа (II) и марганца (II) присутствовало в комплексах с бикарбонатом. Комплексообразование марганца (II) с растворенным органическим веществом свалочного фильтрата было совсем незначительным и составляло около 5%. Расчеты также показали, что подземные воды, загрязненные фильтратом, сильно перенасыщены в отношении сидерита (FeCO<sub>3</sub>) и умеренно перенасыщены в отношении родохрозита (MnCO<sub>3</sub>) /70, 76/. Перенасыщение относительно карбонатных минералов устойчиво из-за медленной кинетики осаждения или ингибируется комплексообразованием катионов с органическими лигандами в растворе. P.L. Bjerg и др. /37/, применяя моделирование, показали перенасыщение в свалочном шлейфе в отношении FeS, FeCO<sub>3</sub>,  $CaCO_3$  (кальцит),  $CaMg(CO_3)$  (доломит) и  $MnCO_3$  на расстоянии 60–90 м от свалки. Этот модельный расчет был подтвержден на примере водоносного горизонта в известняках, расположенного под муниципальной свалкой Winterthur (Швейцария) /26/. Состояние насыщения в отношении минеральных фаз авторы определяли индексом насыщения SI:

$$SI = log IAP / K_S,$$

где IAP — ионная активность продукта для реакции минерал — вода;  $K_S$  — константа равновесия твердая фаза — раствор.

Ионная сила составляла 0,025, 0,018, 0,015, 0,012 для скважин 1, 22, 23 (расположенных в направлении потока грунтовых вод) и кислородсодержащего водонасыщенного слоя. Все значимые минеральные фазы, значения  $K_S$  (25°C) и индекс насыщения (скорректированный на температуру) представлены в табл. 6.4. Как видно из проведенного исследования, кислородсодержащие подземные воды находятся в равновесии относительно кальцита (SI = 0). Для кальцита величина SI несколько возрастает вдоль прохождения шлейфа. Во всех скважинах подземные воды пересыщены по отношению к доломиту (SI > 0) и недонасыщены по отношению к магнезиту (SI < 0).

Как видно из табл. 6.4, подземные воды недонасыщены по отношению к гиббситу, и избыточная концентрация сульфата, вероятно, поступает из свалочного тела. Концентрации растворенного марганца одинаковы во всех скважинах и находятся в околоравновесном состоянии с родохрозитом. Расчеты растворимости показали, что осаждение сидерита возможно непосредственно под свалкой. Околоравновесное состояние относительно растворимости аморфного сульфида железа FeS в скважинах 1 и 21 показывает, что концентрация железа в этих скважинах контролируется растворимостью FeS /26/.

Таблица 6.4 Индексы насыщения (SI) различных минеральных фаз в свалочном шлейфе водонасыщенного слоя /26/

Минералы и реакции	log K <sub>S</sub> <sup>a</sup>	Скв. 1	Скв. 20	Скв. 21	Скв. 22	Скв. 23	Вод. слой б
Кальцит: $CaCO_3(s) \leftrightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	-8,48	0,37	0,15	0,19	0,19	0,01	0,00
Доломит: $CaMg(CO_3)_2(s) \leftrightarrow Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2CO_3^{2-}$	-17,09	2,68	1,92	1,70	1,49	1,08	1,00
Магнезит: $MgCO_3(s) \leftrightarrow Mg^{2+} + CO_3^{2-}$	-7,46	-0,67	-1,21	-1,46	-1,41	-1,49	-1,42
Гипс: $CaSO_4(s) \leftrightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-}$	-4,58	-1,72	-1,59	-1,30	-1,50	-1,62	-2,01
Родохрозит: MnCO <sub>3</sub> (s) $\leftrightarrow$ Mn <sup>2+</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2−</sup>							
Кристаллический	-11,13	0,51	0,26	0,21	0,39	0,03	M B
Синтетический	-10,39	-0,23	-0,48	-0,53	-0,35	-0,71	M
Сидерит: $FeCO_3(s) \leftrightarrow Fe^{2+} + CO_3^{2-}$							
Кристаллический	-10,89	1,26	0,26	1,34	-0,79	-1,67	M
Осадочный	-10,45	0,32	-0.18	0,90	-1,23	-2,11	M
Аморфный FeS: FeS(s) + $H^+ \leftrightarrow Fe^{2+} + HS^-$	-2,95	-0,28	-1,68	-0,36	M	M	M

 $<sup>^{\</sup>rm a}$  Константа равновесия для I = 0 M и 25°C.  $^{\rm 6}$  Водонасыщенный слой, содержащий кислород.

в Очень малые значения.

## Глава 7. ОСНОВНОЙ СЦЕНАРИЙ ПОВЕДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В СВАЛОЧНОМ ТЕЛЕ

Одним из важнейших компонентов свалочных тел, с которым связаны процессы разложения отходов, является органическое вещество. Скорость и условия трансформации органических веществ определяют стадию развития процессов деградации и темпы перехода от одной стадии к другой. В открытых свалках неглубокого залегания со свободным доступом кислорода и кислородсодержащих атмосферных осадков происходит быстрое аэробное окисление органики с накоплением продуктов трансформации, пригодных для метаногенной переработки, которая в некоторых свалках начинается через 2—3 года. Но в большинстве случаев, когда отходы плотно укладываются и пересыпаются уплотнителями, а свет, воздух и влага имеют ограниченный доступ, органическое вещество разлагается медленно.

Когда кислород полностью израсходован, начинаются анаэробные процессы, и уже другие соединения, такие, как нитраты, сульфаты, оксиды марганца и железа, действуют как окислители. Период анаэробного разложения характеризуется гидролизом и полимеризацией, падением окислительно-восстановительного потенциала. Анаэробное разложение происходит в две фазы – ацетогенную (кислую) и метаногенную. В течение ацетогенной фазы происходит деградация смешанного органического материала до более простых соединений – спиртов, карбоновых кислот, диоксида углерода. Образование органических кислот приводит к уменьшению величины рН, что может вызвать растворение многих соединений металлов, образование комплексных соединений с растворенным органическим веществом и выщелачивание образующимися и инфильтрующимися водами. Эта фаза, возможно, характеризуется максимальными количествами металлов в фильтрате, но скорость их выщелачивания на ранних стадиях деградации экспоненциально снижается во времени вплоть до начала метанобразующей фазы /40, 41/.

В ходе метаногенеза происходит дальнейшее разложение отходов, и в этой фазе можно выделить две стадии – активную, которая продолжается 10–30 лет, и стабильную, длящуюся до ста лет и более. Все этапы переработки свалочных отходов связаны с трансформацией органического вещества и его взаимодействиями с металлами, которые на протяжении своей «жизни» в свалке могут несколько раз переходить из подвижного состоя-

ния в неподвижное, перемещаясь в теле свалки и покидая его, и, в конечном итоге, мигрировать в подземные воды. Одним из важных моментов в этом процессе является определение наиболее активного периода выхода металлов из связанного состояния и возможности их поступления в водоносные горизонты. Как показали проведенные исследования, этот период определяется аэробной фазой и анаэробной фазой ацетогенеза — образованием карбоновых кислот и снижением рН, когда происходит активное растворение металлов и образование комплексных соединений с органической материей. Миграция металлов в фильтрате за время «жизни» свалки изменяется по экспоненте и падает на два порядка от стадии ацетогенеза до гумусовой, но все же продолжается.

Органическое вещество свалок обеспечивает устойчивую окислительновосстановительную буферную систему, в которой восстановительные условия будут превалировать в течение длительного времени. Остающийся субстрат органического вещества становится все более устойчивым к деградации, микробиальная активность падает, и начинается гумусовая фаза.

Устойчивые органические соединения в основном представлены гумусовыми веществами. В течение гумусовой фазы органический материал, способный к деградации, реагирует с возможно поступающим кислородом очень медленно. При этом окислительно-восстановительные условия и рН определяются инфильтрацией дождевой воды, насыщенной кислородом, которая проникает в тело свалки, а также кинетикой реакций между твердой фазой и формирующимся раствором. При значениях рН, близких к нейтральным, в сильно восстановительных условиях химическое состояние свалки не меняется в течение длительного времени. В таких условиях соединения многих токсичных металлов имеют низкую растворимость. Восстановительные и околонейтральные условия будут преобладать до тех пор, пока присутствуют буферирующие материалы. Окислительно-восстановительная буферирующая способность создается, главным образом, металлами, пиритом и органическими соединениями; рН-буферирующая способность создается благодаря присутствию оксида кальция, гидроксидных и карбонатных соединений и некоторого количества алюмосиликатных соединений. В этом случае инфильтрация кислых дождей, диффузия кислорода и накопление диоксида углерода за счет окисления органики будут истощать буферную емкость и нарушать кислотно-щелочное равновесие и окислительно-восстановительный потенциал, в результате чего будет увеличиваться подвижность металлов. Подвижные ионы металлов могут переноситься с фильтратом в нижнюю часть свалки, где значение рН все еще высокое, а окислительно-восстановительный потенциал низкий. В этой части свалки металлы могут переосаждаться. Таким образом, реакционный фронт постепенно может распространяться вглубь свалочных отложений и в дальнейшем выйти за пределы свалки. Внутри подвижной реакционной зоны растворимость металлов может изменяться на

несколько порядков. Подобное движение реакционных фронтов наблюдается и в природе в тех случаях, когда нарушается буферирующая способность в системе.

Подвижность тяжелых металлов и потенциальный риск для окружающей среды частично зависят от комплексующей способности органической материи (в основном, гумусовых веществ) и сульфидов в свалочных отходах. Гуминовые и фульвокислоты могут увеличивать растворимость и подвижность тяжелых металлов в теле свалки за счет формирования растворимых комплексов при подкислении фильтрата. С другой стороны, образуется большое количество твердой гумусовой фазы, которая устойчива в течение длительного периода времени. Количество твердой фазы ГВ на несколько порядков превышает растворенную форму, и в этом случае допускают, что металлы связаны только в неподвижной фракции. Связывающая способность ГК для металлов оценена как 1 мг-экв/г ГВ, и этой способности соответствует максимальное количество связанного металла. На практике происходит конкуренция между металлами и ионами водорода, и на связывающую способность будут сильно влиять значение рН и присутствие других лигандов. Поэтому ее величина может изменяться от 0,2 до 40 мг-экв/г. Высокие значения определяются процессом вторичного осаждения. Установлено, что в жидких отходах гумусовые вещества проявляют достаточную способность для связывания всех токсичных металлов (Cd, Cr, Pb, Hg, Zn) даже в присутствии Ca, Fe, Al /41/. Эта твердая органическая фаза может быть эффективным сорбентом для многих выщелоченных металлов и удерживать их в свалке.

Помимо этого существует сильная конкуренция за ионы металлов между органическими соединениями и другими комплексующими агентами, такими, как сульфиды или гидроксиды. Серосодержащие соединения в анаэробных условиях в свалке находятся в восстановленном состоянии в виде сульфидов металлов. Как видно из табл. 7.1, в свалке имеется достаточное количество сульфида, чтобы связать токсичные металлы, если только нет конкуренции с железом, которое очень прочно связывает сульфид-ион. Но поскольку в свалке всегда присутствует большое количество железа, серы недостаточно для связывания всех металлов. Расчеты показали, что в этом случае в первую очередь будут связываться тяжелые металлы в порядке Hg > Pb > Cd > Zn. Это означает, что каждый элемент ряда стремится к осаждению раньше последующего. Однако из-за физической и химической неоднородности тела свалки маловероятно, что вещества смогут легко соединиться. Но если система хорошо перемешана и гомогенна, то сульфиды и гумус могут связать значительную часть, если не все токсичные металлы. Если в свалочном теле присутствует кислород, сульфиды будут окисляться прежде, чем кислород начнет окислять гумус. Но даже когда сульфиды окислятся, гумусовые вещества и гидроксиды железа способны обеспечить связывание тяжелых и токсичных металлов.

Таблица 7.1

Расчетные содержания компонентов в свалочном теле для различных сценариев /41/

Компонент	Молекулярный вес	Bec, T <sup>a</sup>	Комплексы металлов с гумусовым веществом, Мэкв <sup>в</sup>	Сульфиды металлов, Мэкв <sup>в</sup>
Cd <sup>2+</sup> Cr <sup>3+</sup>	112	30	0,54	0,54
Cr <sup>3+</sup>	52	450	26	
$Pb^{2+}$	207	10 000	97	97
$Zn^{2+}$	65	10 000	310	310
$Hg^+$	200	13	0,065	0,065
$\mathrm{Fe}^{2+}$	56	200 000	7 140	7 140
$Ca^{2+}$	40	150 000	7 500	
$Al^{3+}$	27	50 000	5 555	
Всего металлов		420 493	20 630	7 550
Гумусовое вещество	1 000 <sup>6</sup>	1 000 000	1 000	
Cepa	32	15 000		940

<sup>&</sup>lt;sup>а</sup> Наблюдались значительные вариации на различных участках свалки.

Поступление кислорода может привести к развитию окислительных условий в теле свалки, и появляется новая совокупность реакций. При установившихся кислых условиях поровая вода в состоянии растворять металлы, и можно вновь ожидать проявления процессов выщелачивания. Сера в сульфидных соединениях будет окисляться, а металлы – освобождаться из связанного состояния; кроме того, при снижении рН карбонатные соединения металлов также могут растворяться. Однако некоторые металлы, например железо и алюминий, при окислении образуют очень сильные природные сорбенты – гидроксидные соединения. Гидроксид железа, часто присутствующий в отходах, является результатом коррозии железосодержащих материалов и представляет собой потенциальный сорбент для многих металлов, так как имеет сильно развитую поверхность и тем самым снижает подвижность металлов. В обобщенном сценарии, представленном S. Воzkurt и др. /41/, в свалке присутствует около 3 570 ммоль железа (табл. 7.1), и предполагаемая плотность адсорбционных участков

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Эквивалентный вес.

<sup>&</sup>lt;sup>в</sup> Мега-эквивалент.

0,2 моль/моль Fe. Все доступные участки могут адсорбировать 714 ммоль металлов, что в три раза выше общего содержания металлов – 203 ммоль, – которые могут сорбироваться (в этом расчете не принимается во внимание растворенная органическая материя, которая может связывать металл с неорганической поверхностью с образованием тройного поверхностного комплекса; также не учитывается конкуренция за металлы между адсорбирующей поверхностью и растворенным органическим веществом). Со временем гидроксиды железа перекристаллизуются в гематит, и связь с металлами нарушается:

FeOOH: 
$$Me^{n+} \rightarrow Fe_2O_3 + Me^{n+}$$
.

Экспериментальные результаты показали важность сорбционного эффекта, который проявляют гидроксиды, и при высокой концентрации железа в свалке гидроксид железа выполняет основную роль в распределении металлов. Кроме того, в массе неорганической материи в свалке также присутствуют алюмосиликаты, которые могут при гидролизе образовывать глинистые минералы. Эти минералы обладают сорбционными и ионообменными свойствами и связывают металлы. Адсорбция существенно зависит от рН фильтрата: типичные кривые адсорбции металлов неорганическими субстанциями, такими, как оксигидроксиды, растут почти от 0 до 100%, когда рН увеличивается на 1–2 единицы /41/.

Подвижность металлов в свалке определяется ее буферирующей способностью. Существует несколько типов гетерогенных реакций, которые могут выделять водородные ионы либо поглощать протоны и эффективно буферировать рН. В табл. 7.2 показаны процессы, которые могут определять протонный баланс. В условиях высокого рН тяжелые металлы удерживаются в присутствии буферных систем в свалочных отходах, и концентрация металлов в фильтрате оказывается низкой. Все процессы, генерирующие кислоту, вносят свой вклад в общее подкисление фильтрата в свалочном теле. Степень такого подкисления и интенсивность растворения металлов зависят от нейтрализующей способности содержимого свалки. Добавление протонов первоначально вызывает снижение рН в теле свалки. Однако, поскольку рН поддерживается благодаря буферным системам, то устанавливается новое равновесие, которое предупреждает сдвиг рН, возможный в отсутствие буфера. Эффективными буферами являются твердые карбонаты, которые удерживают рН в области от нейтрального значения до основного (pH > 6,2), и пока присутствуют твердые карбонаты, доступные для растворения, будет обеспечиваться буферное удержание рН. Когда твердые карбонаты израсходуются, добавление протонов будет снижать рН до тех пор, пока не начнется растворение новой фазы, потребляющей протоны. Это предотвратит дальнейшее падение рН. После того как израсходуются твердые карбонаты, буферные процессы начнут контро-

Таблица 7.2 Важные реакции окисления с образованием и буферизацией кислот /41/

Тип вещества	Реакции	Диапазон рН
	Образование кислот	
Сульфиды	$FeS + 2,25O_2 + 1,5H_2O \rightarrow FeOOH + 2H^+ + SO_4^{2-}$	
	FeS <sub>2</sub> + 3,75O <sub>2</sub> + 3,5H <sub>2</sub> O $\rightarrow$ $\rightarrow$ Fe(OH) <sub>3</sub> (s) + 4H <sup>+</sup> + 2SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
Органическое вещество	$CH_2O + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O \rightarrow CO_3^{2-} + 2H^+$	
	Потребление кислот	
Карбонатные минералы	$CaCO_3 + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+} + CO_2 + H_2O$	$pH \ge 6,2$
Силикатные минералы	первичные минералы $+ 2H^+ + H_2O \rightarrow$ $\rightarrow$ катионы $+ H_4SiO_4 +$ вторичные минералы	
Катионный обмен	SO: Me + $2H^+ \rightarrow$ SO: $H_2 + Me^{2+}$	$4,2 \le pH \le 6,2$
Алюминий	$Al_2O_3 + 6H^+ \rightarrow 2Al^{3+} + 3H_2O$ $Al(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Al^{3+} + 3H_2O$	$3.8 \le pH < 4.2$
Железо	$Fe_2O_3 + 6H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + 3H_2O$	pH < 3,8

лировать алюмосиликатные глины, которые оказывают значительное сопротивление изменению кислотности среды. Ионы водорода могут также удаляться из раствора реакциями ионного обмена. Эти изменения носят нелинейный характер, и буферный режим, действующий в определенный период времени, может позднее смениться на другой режим — в области более низких значений рН. Такие изменения могут, в свою очередь, инициировать растворение ранее осажденных соединений тяжелых металлов.

Одним из основных процессов, приводящих к снижению рН, является взаимодействие пирита с атмосферным кислородом и водой, когда сульфидные компоненты окисляются до сульфатных. В процессе окисления каждый моль сульфидного минерала дает 4 моля водорода Н<sup>+</sup> (табл. 7.2), а при полном окислении сульфида железа образуется 940 молей протонов (окисление 10 г пирита в 300 л раствора снизит рН от 7 до 3). Однако пока присутствует карбонат кальция, добавление протонов расходуется на реакции его растворения, и рН системы будет оставаться постоянным. Как показали исследования, общая нейтрализующая способность рассматриваемой свалки составляет примерно 8 000 ммоль, и авторы /41/ полагают,

что этого достаточно для нейтрализации кислоты, образующейся после окисления всех сульфидов.

Окисление органической материи в водной среде сопровождается накоплением растворенных карбонатов, и если органическое вещество продолжает окисляться, то в свалке растет концентрация карбонатов и увеличивается парциальное давление диоксида углерода (P<sub>CO2</sub>). Р<sub>CO2</sub> в воздухе равно  $10^{-3.5}$ , тогда как максимальное  $P_{\rm CO_2}$  в свалочных отложениях и почвах может быть на несколько порядков выше. Как видно из табл. 7.2 (органическое вещество представлено в упрощенном виде СН<sub>2</sub>О), молярное количество карбоната, добавляемое к фильтрату, равно молярному количеству окисленной органики. Результаты показали, что растворимость кальцита снижается с ростом количества карбоната, добавляемого к раствору, а щелочность достигает максимума при  $\lg(P_{CO2}) \approx 10$ . Когда парциальное давление диоксида углерода достигает или даже превышает гидростатическое давление в фильтрате, растворимость кальцита минимальна. В присутствии избытка ионов  $CO_3^{2-}$  образуется газообразная форма –  $CO_2$ , которая выделяется из системы, но при этом химический состав фильтрата не меняется, а рН остается постоянным ≈ 6. Однако это будет продолжаться до тех пор, пока восстанавливающая способность определяется наличием органики в присутствии кальцита. В такой открытой системе, как свалка, кислотная составляющая будет удаляться с фильтратом, и рН может необратимо изменяться. Этот процесс также зависит от буферной емкости свалки, которая зависит от количества кальцита. Оценив количество карбоната, образующегося в результате реакций органического окисления, а также скорость деградации органики, авторы /41/ пришли к заключению, что буферирующая способность частично стабилизированных твердых отходов будет расходоваться тысячи лет (> 3 000 лет). Поэтому в течение такого времени высокие скорости ремобилизации тяжелых металлов вследствие снижения рН не ожидаются. Однако благодаря пространственному распределению буферирующего материала и эффекту канальных протоков, буферирующая способность может расходоваться локально (в каналах и их ближайшем окружении). В этих местах в просачивающемся фильтрате не будет достаточного количества щелочных агентов, чтобы нейтрализовать действие кислоты, и рН может снижаться до 3-4.

Большие изменения в подвижности металлов могут произойти, когда свалка входит в гумусовую фазу. Если кислород будет накапливаться, гумус и сульфиды начнут окисляться и утрачивать способность связывать ионы металлов. Для моделирования скорости поступления кислорода в свалку была рассмотрена модель частично насыщенной водой свалки без покрытия, в которую поместили быстро разлагающееся органическое вещество. Для этого примера было выбрано такое количество поступающего кислорода, которое способно окислить примерно 1,5 кг органической материи в год/м². Это означает, что время полного расходования всей орга-

нической материи, которая остается после анаэробной фазы в  $10\,$  см слое свалки, — около  $600\,$  лет. Максимальное количество выделяемых тяжелых металлов составляет примерно  $100\,$  г/м $^2$  в год или  $0.5\,$  г/л фильтрата (это касается только органического вещества без дополнительных механизмов выноса металлов). Допуская, что фильтрат содержит примерно  $250\,$  мг органического углерода в литре раствора, получим ежегодное выделение металлов  $5\,$  г/м $^2\,$  или  $25\,$  мг/л. Эта величина на два порядка ниже, чем количество металлов, выделяемых в анаэробной кислой фазе /41/. Когда гумус и сульфиды в процессе окисления теряют хотя бы часть своей способности связывать ионы металлов, то образующиеся гидроксиды железа — FeOOH или  $Fe(OH)_3$  — будут удерживать металлы, так как связывающая способность этих соединений в три раза превышает общее содержание металлов. Однако сорбированные металлы могут выделяться при перекристаллизации гидроксидов железа.

Таким образом, анализ проведенных исследований показывает, что наиболее опасные стадии «жизненного цикла» свалочного тела с точки зрения максимальной миграции тяжелых металлов в подземные воды – это фазы аэробного и анаэробного ацетогенного окисления, которые могут длиться в закрытых условиях от 30 до 40 лет, а при низком содержании влаги – до 50 лет.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Складирование отходов на свалке — один из самых древних и самых простых видов биотехнологии, а в настоящее время — и наиболее распространенный способ обращения с отходами. В России количество твердых бытовых отходов (ТБО) составляет примерно 130 млн м³ в год, из которых 97% вывозится на свалки (и полигоны) и только 3% поступает на мусороперерабатывающие заводы. Рост объемов накопления ТБО обусловливает необходимость выделения площадей под полигоны и свалки, которыми в России занято уже более 55 тыс. га. В зависимости от условий захоронения отходов процессы в свалке могут идти с различной скоростью. Так, при загрузке полигона со скоростью выше 4 м в год увеличивается концентрация БПК<sub>5</sub> и ХПК с запаздыванием начала фазы образования метана. Снижение скорости загрузки и применение усиленного прессования сопровождается пониженным содержанием органики в фильтрате и более ранним переходом к стадии метаногенеза /24, 25/.

Стадия метаногенеза может начаться через 10–15 лет. Обследование 11 свалок в Америке /107/ показало, что через 17 лет в отходах сохранилось большое количество почти не изменившихся пищевых продуктов, газет, алюминиевые банки и т.д. Таким образом, уверенность, что отходы быстро разлагаются, ошибочна и может привести к тяжелым последствиям. Стабилизация биохимических процессов начинается после 30–40 лет с начала депонирования отходов /7/.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. *Бекетов А.Ю. и др.* О проблеме очистки фильтрата полигонов для захоронения твердых бытовых отходов / А.Ю. Бекетов, А.В. Бекренев, И.В. Викторовский и др. // Экологическая химия. 1998. Т. 7, № 4. С. 217–228.
- 2. Варшал Г.М. и др. Изучение органических веществ поверхностных вод и их взаимодействия с ионами металлов / Г.М. Варшал, И.Я. Кощеева, И.С. Сироткина и др. // Геохимия. 1979. № 4. С. 598—608.
- 3. Варшал Г.М., Инцикирвели Л.Н. Изучение, разделение и определение сосуществующих форм соединений железа (II) и железа (III) в поверхностных водах // Химический анализ морских осадков. М.: Наука, 1980. С. 139–150.
- Варшал Г.М. и др. Комплексообразование благородных металлов с фульвокислотами природных вод и геохимическая роль этих процессов / Г.М. Варшал, Т.К. Велюханова, И.Я. Кощеева и др. // Аналитическая химия редких элементов. – М.: Наука. – 1988. – С. 112–146.
- 5. Варшал Г.М. и др. Моделирование равновесий в растворах фульвокислот природных вод / Г.М. Варшал, А.А. Бугаевский, Ю.В. Холин и др. // Химия и технология воды. 1990. Т. 12, № 11. С. 979–986.
- Варшал Г.М. и др. Сорбция на гуминовых кислотах как главная причина концентрирования тяжелых металлов в природных средах / Г.М. Варшал, И.Я. Кощеева, Т.К. Велюханова и др. // Анализ объектов окружающей среды: Тез. докл. 3 Всерос. конф. «ЭКОАНАЛИТИКА-98», Краснодар, 20−25 сент. 1998. – Краснодар, 1998. – С. 210−211.
- Глушанкова И.С. Моделирование состава фильтрационных вод санитарных полигонов захоронения твердых бытовых отходов // Геоэкология. – 2004. – № 4. – С. 334-341.
- 8. *Крайнов С.Р., Фойгт Г.Ю., Закутин В.П.* Геохимические и экологические последствия изменений химического состава подземных вод под влиянием загрязняющих веществ // Геохимия. 1991. № 2. С. 169–182.
- 9. *Кудельский А.В. и др.* Вещественный состав и экотоксикологическая опасность свалок городских отходов / А.В. Кудельский, В.И. Поткин, Л.Д. Лебедева, Н.П. Волкова // Доклады НАН Беларуси. 2001. Т. 45, № 6. С. 90–96.
- 10. *Лебедев В.С. и др.* Биогеохимические процессы образования и окисления биогаза на свалках бытовых отходов / В.С. Лебедев, О.В. Горбатюк, Д.В. Иванов и др. // Журнал экологической химии. 1993. № 4. С. 323–334.
- 11. *Максимова С.В., Глушанкова И.С., Вайсман О.Я.* Моделирование процессов образования биогаза на полигонах твердых бытовых отходов // Инженерная экология. 2003. № 4. С. 32–40.
- 12. *Максимова С.В., Глушанкова И.С.* Методика определения объема и скорости образования метана на санитарных полигонах захоронения твердых бытовых отходов // Геоэкология. –2004. № 5. С. 433–438.

- Матвеева Л.А. и др. Влияние почвенных органических кислот на поведение алюминия в разбавленных растворах / Л.А. Матвеева, Л.А. Васильева, Е.А. Неклюдова, З.С. Рождественская // Кора выветривания. 1978. № 16. С. 212–229.
- 14. *Миронов А.Б., Мелехова Н.И., Володин Н.И.* Проблема хранения твердых бытовых отходов // Экология и промышленность России. 2002. Январь. С. 23–26.
- Мырлян Н.Ф. и др. Лабораторное моделирование миграции меди и цинка в системе почва вода с использованием последовательного выщелачивания / Н.Ф. Мырлян, Б. Аллард, Л. Хаканссон, В.И. Никора // Экологическая химия. 1996. Т. 5, вып. 3. С. 171–179.
- Николайкина Н.Е. и др. Обезвреживание фильтрата полигонов захоронения твердых бытовых отходов / Н.Е. Николайкина, А.М. Гонопольский, Л.Г. Федоров, И.М. Островкин // Экология и промышленность России. – 2003. – Январь. – С. 4–5.
- 17. *Ножевникова А.Н., Лебедев В.С.* Объекты захоронения городских бытовых отходов как источник атмосферного метана // Экологическая химия. –1995. Т. 4, вып. 1. С. 49–60.
- 18. Путилина В.С., Варенцов И.М. О роли органического компонента в процессе поглощения железа (II) двуокисью марганца из морской воды (экспериментальные данные к модели формирования железо-марганцевых руд в современных бассейнах) // Геохимия. 1984. № 9. С. 1352–1363.
- 19. *Рачева К.А., Вайсман О.Я.* Роль влажности ТБО в процессе метаногенеза // Экология: проблемы и пути решения. Ч. 2: Материалы X Всерос. науч.-практ. конф. / Перм. ун-т и др. Пермь, 2002. С. 162–164.
- 20. *Семин Е.Г. и др.* Специфические особенности вод фильтратов полигонов по захоронению твердых бытовых отходов на примере Воронежского полигона / Е.Г. Семин, А.В. Бекренев, А.Ю. Бекетов и др. // Городское хозяйство и экология. − 1999. № 2. С. 34–59.
- Слесарев В.И. Химия: Основы химии живого: Учеб. для вузов. СПб.: Химиздат, 2001. – 768 с.
- 22. *Супаташвили Г.Д., Махарадзе Г.А.* Формы нахождения элементов в природных водах и их зависимость от ионных потенциалов // Химический анализ морских осадков. М.: Наука, 1988. С. 52–61.
- 23. Твердые бытовые отходы (сбор, транспорт и обезвреживание): Справочник /  $B.\Gamma$ . Систер, А.Н. Мирный, Л.С. Скворцов и др. М.: АКХ им. К.Д. Памфилова, 2001. 319 с.
- 24. Федоров М.П., Черемисин А.В. Природоохранные мероприятия на полигонах твердых бытовых отходов с осуществлением сбора и утилизации биогаза // Региональная экология. 1999. № 3. С. 89—93.
- Федоров П.М. Мониторинг за воздействием полигона твердых бытовых отходов на окружающую среду // Региональная экология. – 2001. – № 3/4. – С. 48–51.
- 26. Amirbahman A. et al. Aqueous- and solid phase biochemistry of a calcareous aquifer system downgradient from a municipal solid waste landfill (Ninterhur, Switzerland) / A. Amirbahman, R. Schönenberger, C.A. Johnson, L. Sigg // Environ. Sci. and Technol. − 1998. − Vol. 32, № 13. − P. 1933–1940.
- 27. Angelidaki I., Mogensen A.S., Ahring B.K. Degradation of organic contaminants found in organic waste // Biodegradation. 2000. Vol. 11, № 6. P. 377–383.

- 28. Aualiitia T.U., Pickering W.F. Anodic stripping voltammetric study of the lability of Cd, Pb, Cu ions sorbed on humic acid particles // Water Research. 1986. Vol. 20, № 11. P. 1397–1406.
- 29. Baccini P. et al. Water and element balances of municipal solid waste landfills / P. Baccini, G. Henseler, R. Figi, H. Belevi // Waste Management and Research. 1987. Vol. 5, № 4. P. 483–499.
- 30. *Bagchi A*. Natural attenuation mechanisms of landfill leachate and effects of various factors on the mechanisms // Waste Management and Research. 1987. Vol. 5, № 4. P. 453–463.
- 31. *Baham J., Sposito G.* Adsorption of dissolved organic carbon extracted from seweage sludge on montmorillonite and kaolinite in the presence of metal ions // J. Environ. Quality. − 1994. − Vol. 23, № 1. − P. 147–153.
- 32. Barcelona M.J., Holm T.R. Oxidation-reduction capacities of aquifer solids // Environ. Sci. and Technol. 1991. Vol. 25, № 9. P. 1565–1572.
- 33. Barlaz M.A., Schaefer D.M., Ham R.K. Bacterial population development and chemical characteristics of refuse decomposition in a simulated sanitary landfill // Appl. and Environ. Microbiology. − 1989. − Vol. 55, № 1. − P. 55–65.
- 34. Barlaz M.A., Schaefer D.M., Ham R.K. Inhibition of methane formation from municipal refuse in laboratory scale lysimeters // Appl. Biochem. and Biotechn. 1989. Vol. 20/21, compl. P. 181–205.
- 35. Basberg E., Bank D., Sæther O.M. Redox processes in groundwater impacted by landfill leachate // Aquatic Geochemistry. 1998. Vol. 4, № 2. P. 253–272.
- 36. Benfenati E. et al. Identification of organic contaminants in leachates from industrial waste landfills / E. Benfenati, G. Facchini, P. Pierucci, R. Fanelli // Trends in Analytical Chemistry. − 1996. − Vol. 15, № 8. − P. 305–310.
- 37. *Bjerg P.L. et al.* Distribution of redox-sensitive groundwater quality parameters downgradient of a landfill (Grindsted, Denmark) / P.L. Bjerg, K. Rügge, J.K. Pedersen, T.H. Christensen // Environ. Sci. and Technol. − 1995. − Vol. 29, № 5. − P. 1387–1394.
- 38. Bordas F., Bourg A. Effect of solid/liquid ratio on the remobilization of Cu, Pb, Cd and Zn from polluted river sediment. Modeling of the results obtained and determination of association constants between the metals and the sediment // Water, Air, and Soil Pollution. 2001. Vol. 128, № 3–4. P. 391–400.
- 39. *Börjesson G., Svensson Bo H.* Seasonal and diurnal methane emissions from a land-fill and their regulation by methane oxidation // Waste Management and Research. 1997. Vol. 15, № 1. P. 33–54.
- 40. *Bozkurt S., Moreno L., Neretnieks I.* Long-term fate of organics in waste deposits and its effect on metal release // Sci. of the Total Environ. 1999. Vol. 228, № 2–3. P. 135–152.
- 41. Bozkurt S., Moreno L., Neretnieks I. Long-term processes in waste deposits // Sci. of the Total Environ. 2000. Vol. 250, № 1–3. P. 101–121.
- 42. *Bracke R.*, *Püttmann W*. Laboratory and field observation of the accumulation of polar organic molecules in clay mineral sealings used in waste disposal sites // Organic Geochemistry. − 1992. − Vol. 19, № 4–6. − P. 493–507.
- 43. Bras I., Santos L., Alves A. Monitoring organochlorine pesticides from landfill leachates by gas chromatography-electron-capture detection after solid-phase microextraction // J. of Chromatography A. 2000. Vol. 891, № 2. P. 305–311.

- 44. Caccavo F. et al. Geobacter sulfurreducens sp. nov., a hydrogen- and acetate-oxidizing dissimilatory metal-reducing microorganism // Appl. and Environ. Microbiology. 1994. Vol. 60, № 10. P. 3752–3759.
- Calace N. et al. Municipal landfill leachate-soil interactions: a kinetic approach / N. Calace, A. Massimiani, B.M. Petronio, M. Pietroletti // Chemosphere. – 2001. – Vol. 44, № 5. – P. 1025–1031.
- 46. Calace N. et al. Characteristics of different molecular weight fractions of organic matter in landfill leachate and their role in soil sorption of heavy metals / N. Calace, A. Liberatori, B.M. Petronio, M. Pietroletti // Environ. Pollution. 2001. Vol. 113, № 3. P. 331–339.
- 47. Chapelle F.H., Lovely D.R. Competitive exclusion of sulphate reduction by Fe(III)-reducing bacteria: a mechanism for producing discrete zones of high-iron ground water // Ground Water. − 1992. − Vol. 30, № 1. − P. 29–36.
- 48. Christensen J.B., Jensen D.L., Christensen T.H. Effect of dissolved organic carbon on the mobility of cadmium, nickel and zinc in leachate polluted groundwater // Water Research. 1996. Vol. 30, № 12. P. 3037–3049.
- 49. Christensen J.B., Christensen T.H. et al. Characterization of the dissolved organic carbon in landfill leachate-polluted groundwater I. Humic acid extraction and identification // Water Research. 1998. Vol. 32, № 1. P. 125–135.
- 50. Christensen J.B., Christensen T.H., Botma J.J. Complexation of Cu and Pb by DOC in polluted groundwater: A comparison of experimental data and predictions by computer speciation models (WHAM and Minteqa2) // Water Research. − 1999. − Vol. 33, № 15. − P. 3231–3238.
- 51. *Christensen T.H.*, *Nielsen C.W.* Leaching from land disposed municipal composts: 1. Organic matter // Waste Management and Research. 1983. Vol. 1. P. 83–94.
- Christensen T.H., Tjell J.C. Leaching from land disposed municipal compost: 4. Heavy metals // Waste Management and Research. – 1984. – Vol. 2, № 4. – P. 347–357.
- 53. Christensen T.H. Cadmium soil sorption at low concentrations. VII: Effect of stable solid waste leachate complex // Water, Air, and Soil Pollution. 1989. Vol. 44, № 1–2. P. 43–56.
- Coates J.D. et al. Recovery of humic-reducing bacteria from a diversity of environments // Appl. and Environ. Microbiology. 1998. Vol. 64, № 4. P. 1504–1509.
- 55. Davis J.A., Gloor R. Adsorption of dissolved organics in lake water by aluminium oxide: Effect of molecular weight // Environ. Sci. and Technol. 1981. Vol. 15, № 10. P. 1223–1229.
- 56. *Ehrig H.-J.* Quality and quantity of sanitary landfill leachate // Waste Management and Research. 1983. Vol. 1. P. 53–68.
- 57. *El-Amamy M.M.*, *Mill T*. Hydrolysis kinetics of organic chemicals on montmorillonite and kaolinite surfaces as related to moisture content // Clays and Clay Minerals. 1984. Vol. 32, № 1. P. 67–73.
- 58. Evans W.S. Biochemistry of bacterial catabolism of aromatic compounds in anaerobic environment // Nature . 1977. Vol. 270, № 5632. P. 17–22.
- 59. *Fatta D., Papadopoulos A., Loizidou M.* A study on the landfill leachate and its impact on the groundwater quality of the greater area // Environ. Geochemistry and Health. 1999. Vol. 21, № 2. P. 175–190.
- Ferguson J., Bubela B. The concentration of Cu (II), Pb (II) and Zn (II) from aqueous solutions by particulate algal matter // Chemical Geology. 1974. Vol. 13. P. 163–186.

- 61. *Gade B. et al.* Long-term behaviour and mineralogical reactions in hazardous waste landfills: a comparison of observation and geochemical modelling / B. Gade, H. Pöllmann, A. Heindl, H. Westermann // Environ. Geology. − 2001. − Vol. 40, № 3. − P. 248–256.
- 62. *González-Vila F.J. et al.* Evolution of chemicals within the dump profile in a controlled landfill / F.J. González-Vila, J.M. Bautista, J.C. Del Rio, F. Martin // Chemosphere. 1995. Vol. 31, № 3. P. 2817–2825.
- 63. Grøn Ch. et al. Organic halogens in landfill leachates / Ch. Grøn, J.B. Christensen, D.L. Jensen, P. Kjeldsen, P. Østfeldt // Water, Air, and Soil Pollution. 2000. Vol. 120, № 3/4. P. 331–345.
- 64. *Harmsen J*. Identification of organic compounds in leachate from a waste tip // Water Research. 1983. Vol. 17, № 6. P. 699–705.
- 65. *Harries C.R. et al.* Initiation of methanogenesis in municipal solid waste. 1. The effect of heavy metal on the initiation of methanogenesis in MSW leachate // Environ. Technol. 1990. Vol. 11, № 12. P. 1169–1175.
- 66. *Heron G., Christensen T.H., Tjell J.C.* Oxidation capacity of aquifer sediments // Environ. Sci. and Technol. 1994. Vol. 28, № 1. P. 153–158.
- 67. *Heron G. et al.* Speciation of Fe (II) and Fe (III) in contaminated aquifer sediments using chemical extraction techniques / G. Heron, C. Crouzet, A.C.M. Bourg, T.H. Christensen // Environ. Sci. and Technol. − 1994. − Vol. 28, № 9. − P. 1698–1705.
- 68. *Heron G., Christensen T.H.* Impact of sediment-bound iron on redox buffering in a landfill leachate polluted aquifer (Vejen, Denmark) // Environ. Sci. and Technol. 1995. Vol. 29, № 1. P. 187–192.
- 69. Horan N.J., Eccles C.R. Purification and characterization of extracellular polysaccharide from activated sludges // Water Research. – 1986. – Vol. 20, № 11. – P. 1427–1432.
- Islam J., Singhal N., O'Sullivan M. Modeling biogeochemical processes in leachatecontaminated soils: a review // Transport in Porous Media. – 2001. – Vol. 43, № 3. – P. 407–440.
- 71. *James A.G, Watson-Craik I.A., Senior E.* The effects of organic acids on the methanogenic degradation of the landfill leachate molecules butyrate and valerate // Water Research. 1998. Vol. 32, № 3. P. 792–800.
- 72. *Jardine P.M., Weber N.L., McCarthy J.F.* Mechanisms of dissolved organic carbon adsorption on soil // Soil Sci. Society of America J. 1989. Vol. 53, № 5. P. 1378–1385.
- 73. *Jekel M.R.* Interactions of humic acids and aluminum salts in the flocculation process // Water Research. 1986. Vol. 20, № 12. P. 1535–1542.
- 74. *Jekel M.R.* The stabilization of dispersed mineral particles by adsorption of humic substances // Water Research. 1986. Vol. 20, № 12. P. 1543–1554.
- Jenkins S.R. Effect of selected cation concentration on coagulation and adhesion to silica surface of δ-MnO<sub>2</sub> // Environ. Sci. and Technol. – 1973. – Vol. 7, № 1. – P. 43–46
- 76. *Jensen D.L. et al.* Speciation of dissolved iron (II) and manganese (II) in groundwater pollution plume / D.L. Jensen, J.K. Boddum, S. Redemann, T.H. Christensen // Environ. Sci. and Technol. − 1998. − Vol. 32, № 18. − P. 2657–2664.
- 77. *Jonsson S. et al.* Mono- and diesters from o-phthalic acid in leachates from different European landfills / S. Jonsson, J. Ejlertsson, A. Ledin, I. Mersiowsky, B.H. Svensson // Water Research. − 2003. − Vol. 37, № 3. − P. 609–617.

- 78. *Kang K.-H.*, *Shin H.S.*, *Park H.* Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications // Water Research. 2002. Vol. 36, № 16. P. 4023–4032.
- 79. *Keiding K.*, *Nielsen H.* Desorption of organic macromolecules from activated sludge: effect of ionic composition // Water Research. 1997. Vol. 31, № 7. P. 1665–1672.
- 80. *Kelley I. et al.* Identification of metabolites from the degradation of fluoranthene by Micobacterium sp. strain PYR-1 / I. Kelley, J.P. Freeman, F.E. Evans, C.E. Cerniglia // Appl. and Environ. Microbiology. −1993. − Vol. 59, № 3. − P. 800–806.
- 81. *Kjeldsen P., Christensen T.H.* Soil attenuation of acid phase landfill leachate // Waste Management and Research. 1984. Vol. 2, № 3. P. 247–263.
- 82. *Kleerebezem R., Hulshoff P.L.W., Lettinga G.* Anaerobic biodegradability of phtalic acid isomers and related compounds // Biodegradation. 1999. Vol. 10, № 1. P. 63–73.
- 83. *Kribek B., Kaigl J., Oruzinsky V.* Characteristics of di- and trivalent metal humic acid complexes on the basis of their molecular-weight distribution // Chem. Geology. 1977. Vol. 19, № 1. P. 73–81.
- 84. *Kumke M.U. et al.* Alkaline hydrolysis of humic substances spectroscopic and chromatographic investigations / M.U. Kumke, C.H. Specht, T. Brinkmann, F.H. Frimmel // Chemosphere. 2001. Vol. 45, № 6–7. P. 1023–1031.
- 85. Laverman A.M. et al. Growth of strain SES-3 with arsenate and other diverse electron acceptors // Appl. and Environ. Microbiology. 1995. Vol. 61, № 2. P. 3556–3561.
- 86. Laxen D.P.H., Harrison R.M. The physicochemical speciation of Cd, Pb, Cu, Fe and Mn in the final effluent of a sewage treatment works and its impact on speciation in the receiving river // Water Research. −1981. − Vol. 15, № 9. − P. 1053–1065.
- 87. Lisk D.J. Environmental effects of landfills // Sci. of the Total Environ. 1991. Vol. 100, compl. P. 415–468.
- 88. *Lloyd J.R.*, *Macaskie L.E.* A Novel phosphorimager-based technique for monitoring the microbial reduction of technetium // Appl. and Environ. Microbiology. 1996. Vol. 62, № 2. P. 578–582.
- 89. Looser M.O., Parriaux A., Bensimon M. Landfill underground pollution detection and characterization using inorganic traces // Water Research. 1999. Vol. 33, № 17. P. 3609–3616.
- 90. Lovley D.R. et al. Oxidation of aromatic contaminants coupled to microbial iron reduction // Nature. 1989. Vol. 339, № 6222. P. 297–299.
- 91. *Lovley D.R., Lonergan D.J.* Anaerobic oxidation of toluene, phenol, and p-cresol by the dissimilatory iron-reducing organism, GS-15 // Appl. and Environ. Microbiology. 1990. Vol. 56, № 6. P. 1858–1864.
- 92. Lovley D.R. et al. Microbial reduction of uranium / D.R. Lovley, E.J.P. Phillips, Y.A. Gorby, E.R. Landa // Nature. 1991. Vol. 350, № 6317. P. 413–416.
- 93. Lovley D.R., Woodward J.C., Chapelle F.H. Simulated anoxic biodegradation of aromatic hydrocarbons using Fe (III) ligands // Nature. 1994. Vol. 370, № 6484. P. 128–131.
- 94. *Lovley D.R.* Bioremediation of organic and metal contaminants with dissimilatory metal reduction // J. of Industrial Microbiology 1995. Vol. 14. P. 85–93.
- 95. Lovley D.R., Woodward J.C., Chapelle F.H. Rapid anaerobic benzene oxidation with a variety of chelated Fe(III) forms // Appl. and Environ. Microbiology. 1996. Vol. 62, № 1. P. 288–291.

- 96. Lovley D.R. et al. Humic substances as a mediator for microbially catalysed metal reduction // Acta Hydrochimica et Hydrobiologica. 1998. Vol. 26. P. 152–157.
- 97. Lovley D.R., Anderson R.T. Influence of dissimilatory metal reduction on fate of organic and metal contaminants in the subsurface // Hydrogeology J. 2000. Vol. 8. № 1. P. 77–88.
- 98. Lyngkilde J., Christensen T.H. Redox zones of a landfill leachate pollution plume (Vejen, Denmark) // J. of Contaminant Hydrology. 1992. Vol. 10. P. 273–289.
- 99. *Marttinen S.K., Kettunen R.H., Rintala J.A.* Occurrence and removal of organic pollutants in sewages and landfill leachates // Sci. of the Total Environ. 2003. Vol. 301. № 1–3. P. 1–12.
- 100. *Means J.L., Hubbard N.* Short-chain aliphatic acid anions in deep subsurface brines: a review of their origin, occurrence, properties, and importance and new data on their distribution and geochemical implication in the Palo Duro Basin, Texas // Organic Geochemistry. − 1987. − Vol. 11, № 3. − P. 177−191.
- 101. *Mersiowsky I., Weller M., Ejlertsson J.* Fate of plasticised PVC products under land-fill conditions: a laboratory-scale landfill simulation reactor study // Water Research. 2001. Vol. 35, № 13. P. 3063–3070.
- 102. *Peters T.* Chemical and physical changes in the subsoil of three waste landfills // Waste Management and Research. 1993. Vol. 11, № 1. P. 17–25.
- 103. *Petruzzelli G. et al.* Residual effect of application of sewage sludge on heavy metals sorption by soil // Annali di Chimica. − 1997. − Vol. 87, № 11–12. − P. 733–742.
- 104. Postma D., Jacobsen R. Redox zonation: Equilibrium constraints on the Fe (III) / SO<sub>4</sub>-reduction interface // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1996. Vol. 60, № 17. P. 3169–3175.
- 105. Püttmann W., Bracke R. Extractable organic compounds in the clay mineral sealing of a waste disposal site // Organic Geochemistry. 1995. Vol. 23, № 1. P. 43–54.
- 106. Rashid M.A. Absorption of metals on sedimentary and peat humic acids // Chemical Geology. 1974. Vol. 13, № 2. P. 115–123.
- 107. Rathje W.L. Once and future landfills // National Geographic. 1991. Vol. 179, № 5. P. 116–134.
- 108. Rees J.F. The fate of carbon compounds in the landfill disposal of organic matter // J. of Chem. Technology and Biotechnology 1980. Vol. 30, № 4. P. 161–175.
- 109. Rees J.F., Grainger J.M. Rubbish dump or fermenter? Prospects for the control of refuse fermentation to methane in landfills // Process biochemistry. 1982. Vol. 17, № 6. P. 41–44.
- 110. *Rehmann K. et al.* Pyrene degradation by Mycobacterium sp. strain KR2 / K. Rehmann, H.P. Nall, C.E.W. Steinberg, A.A. Kettrup // Chemosphere. 1998. Vol. 36. № 14. P. 2977–2992.
- 111. Rooney-Varga J.N. et al. Microbial communities associated with anaerobic benzene degradation in a petroleum-contaminated aquifer // Appl. and Environ. Microbiology. 1999. Vol. 65, № 7. P. 3056–3063.
- 112. Rügge K., Bjerg P.L., Christensen T.H. Distribution of organic compounds from municipal solid waste in the groundwater downgradient of a landfill (Grindsted, Denmark) // Environ. Sci. and Technol. − 1995. − Vol. 29, № 5. − P. 1395–1400.
- 113. Sabel G.V., Clark T.P. Volatile organic compounds as indicators of municipal solid waste leachate contamination // Waste Management and Research. 1984. Vol. 2, № 2. P. 119–130.

- 114. Schwarzbauer J. et al. Occurrence and alteration of organic contaminants in seepage and leakage water from a waste deposit landfill / J. Schwarzbauer, S. Heim, S. Brinker, R. Littke // Water Research. − 2002. − Vol. 36, № 9. − P. 2275–2287.
- 115. Scott D.T. et al. Quinone moieties act as electron acceptors in the reduction of humic substances by humics-reducing microorganisms // Environ. Sci. and Technol. 1998. Vol. 32, № 19. P. 2984–2989.
- 116. Sholkovitz E.R., Boyle E.A., Price N.B. The removal of dissolved humic acids and iron during estuarine mixing // Earth and Planetary Science Letters. 1978. Vol. 40, № 1. P. 130–136.
- 117. Suflita J.M. et al. The world's largest landfill: a multidisciplinary investigation // Environ. Sci. and Technol. 1992. Vol. 26, № 8. P. 1486–1495.
- 118. Wang F., Chen J., Forsling W. Modeling sorption of trace metals on natural sediments by surface complexation model // Environ. Sci. and Technol. 1997. Vol. 31, № 2. P. 448–453.
- 119. Wu G., Li L.Y. Modeling of heavy metal migration in sand/bentonite and the leachate pH effect // J. of Contaminant Hydrology. 1998. Vol. 33, № 3–4. P. 313–336.

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Путилина Вера Сергеевна
 — старший научный сотрудник ИГЭ РАН, канд. хим. наук, тел. раб. (095) 924-65-66, е-mail: gal@geoenv.ru
 Галицкая Ирина Васильевна
 — ведущий научный сотрудник ИГЭ РАН, канд. геол.-минерал. наук, тел. (095) 207-82-84, е-mail: gal@geoenv.ru
 — старший научный сотрудник ИГЭ РАН, тел. (095) 924-65-66, е-mail: tigr@ok.ru

### СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Глава 1. МОРФОЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ	
ОТХОДОВ	4
Глава 2. ДЕГРАДАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В СВАЛКЕ	8
2.1. Аэробные условия	
2.2. Анаэробные условия	
2.2.1 Фаза ацетогенеза	
2.2.2. Фаза метаногенеза	
2.3. Общая схема деградации отходов	25
Глава 3. ГУМИФИКАЦИЯ СВАЛОЧНЫХ ОТХОДОВ	30
Глава 4. ФОРМИРОВАНИЕ ФИЛЬТРАТА	35
4.1. Водный баланс	
4.2. Состав фильтрата	
4.3. Миграция органического вещества со свалочным фильтратом	44
4.4. Миграция тяжелых металлов с органическим веществом	
свалочного фильтрата	49
Глава 5. ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА	
В ГЛИНИСТЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ	56
Глава 6. ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОДЗЕМНЫХ ВОД	65
Глава 7. ОСНОВНОЙ СЦЕНАРИЙ ПОВЕДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ	
В СВАЛОЧНОМ ТЕЛЕ	82
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	90
ЛИТЕРАТУРА	91
CDETIEUMS OF A DTODAY	0.0

#### Путилина Вера Сергеевна Галицкая Ирина Васильевна Юганова Татьяна Игоревна

# ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА НА МИГРАЦИЮ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА УЧАСТКАХ СКЛАДИРОВАНИЯ ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ

Аналитический обзор

Компьютерная верстка выполнена Т.А. Калюжной

Лицензия ИД № 04108 от 27.02.01

Подписано в печать 30.03.2005. Формат 60х84/16. Бумага писчая. Гарнитура Times. Печать офсетная. Усл. печ. л. 6,5. Уч.-изд. л. 5,7. Тираж 300 экз. Заказ N 70.

ГПНТБ СО РАН. Новосибирск, ул. Восход, 15, комн. 407, ЛИСА. Полиграфический участок ГПНТБ СО РАН. 630200, Новосибирск, ул. Восход, 15.