Сибирское отделение РАН
Учреждение Российской академии наук
Государственная публичная научно-техническая библиотека
Учреждение Российской академии наук
Институт геоэкологии им. Е. М. Сергеева РАН

Серия «Экология»
Издается с 1989 г.
Выпуск 97

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

ПОВЕДЕНИЕ МЫШЬЯКА В ПОЧВАХ, ГОРНЫХ ПОРОДАХ И ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ.

ТРАНСФОРМАЦИЯ, АДСОРБЦИЯ / ДЕСОРБЦИЯ, МИГРАЦИЯ

Аналитический обзор

Новосибирск, 2011

ББК 40.3 + 26.303 + 26.326

Путилина, В. С. Поведение мышьяка в почвах, горных породах и подземных водах. Трансформация, адсорбция / десорбция, миграция = Arsenic behaviour in soils, rocks and groundwater. Transformation, adsorption / desorption, migration : аналит. обзор / В. С. Путилина, И. В. Галицкая, Т. И. Юганова ; Учреждение Рос. акад. наук Гос. публич. науч.-техн. б-ка Сиб. отд-ния РАН, Учреждение Рос. акад. наук Ин-т геоэкологии им. Е. М. Сергеева РАН. – Новосибирск : ГПНТБ СО РАН, 2011. – 249 с. – (Сер. Экология. Вып. 97).

ISBN 978-5-94560-217-5

Широкое распространение загрязнения окружающей среды мышьяком привело к интенсивному изучению его поведения и, особенно, миграции в природных средах. Повышенные концентрации мышьяка в подземных водах, используемых для питьевого водоснабжения, вызывают хронические заболевания людей и обусловлены как антропогенным загрязнением почв и пород, так и высоким природным содержанием мышьяка в водовмещающих породах. При изменении условий окружающей среды миграция мышьяка в подземные воды может резко возрасти. Для прогнозировании таких процессов необходимо рассматривать формы нахождения мышьяка, особенности его поведения, учитывать характер, последовательность и зональность химических и микробиологических процессов.

В обзоре дается наиболее полное описание исследований поведения мышьяка в окружающей среде (почвах, горных породах, донных отложениях, поверхностных и подземных водах). Подробно рассмотрены содержание, химические формы и трансформации мышьяка, а также процессы адсорбции и десорбции, которые контролируют подвижность и биодоступность мышьяка в системе «вода – порода». Изучено влияние состава твердой и жидкой фаз на процессы адсорбции и десорбции, условия и механизмы поглощения мышьяка. Отдельно рассмотрено состояние и поведение мышьяка в горнорудных отвалах. Представлены значения коэффициента распределения (K_d) в различных почвах и породах, а также для отдельных минералов. Приведены примеры моделирования адсорбции и миграции мышьяка.

Обзор рассчитан на специалистов, занимающихся изучением и моделированием процессов загрязнения зоны аэрации и подземных вод.

При составлении обзора использованы 277 работ отечественных (9) и зарубежных (268) авторов за последние 40 лет, представлены 52 таблицы и 103 рисунка.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 08-05-12020офи.

The wide expansion of environment arsenic contamination has led to intensive studying of its behaviour and, especially, migration in environment. The increased concentration of arsenic in groundwater used for drinking water supply, cause chronic diseases of people and are due to both anthropogenous pollution of soils and rocks and the high natural contents of arsenic in acquirer rocks. At the change of environment conditions, migration of arsenic in groundwater can significantly increase. For forecasting such processes, it is necessary to consider present forms of arsenic, its behaviour features, to take into account the nature, sequence and zonation of chemical and microbiological processes.

The present monograph is the most complete description of arsenic behaviour research in environment (soils, rocks, sediments, surface water and groundwater). Studied of the content arsenic in environments, its chemical species and transformations, and also processes of adsorption and desorption controlling mobility and bioavailability of arsenic in «water – rock» system. The influence of chemistry solid and liquid phase on adsorption and desorption processes, their conditions and mechanisms were studding. The arsenic forms and its behaviour in mining piles was separately considered The distribution coefficients (K_d) in various soils and rocks, and also for separate minerals are given. Different models are briefly considered in adsorption and migration of arsenic.

The review will be useful for the experts studying and modelling contamination processes of vadoze zone and groundwater.

In the review, 277 works of Russian (9) and foreign (268) authors for last 40 years are used, 52 tables and 103 figures are provided.

This work was supported by Russian Foundation of Fundamental Research grant No. 08-05-12020офи.

Ответственный редактор д-р геол.-минерал. наук В. П. Зверев

Обзор подготовлен к печати д-ром пед. наук О. Л. Лаврик
канд. пед. наук Т. А. Калюжной
О. Н. Альшевской

ISBN 978-5-94560-217-5 © Учреждение Российской академии наук
Государственная публичная научно-техническая библиотека
Сибирского отделения РАН (ГПНТБ СО РАН), 2011

ВВЕДЕНИЕ

Проблемы мышьяка (As) в окружающей среде признаны и выявлены во многих странах мира, в широком диапазоне геологических и климатических условий. Мышьяк токсичен, влияет по существу на все органы человека, установлена связь повышенного содержания As с раком кожи и легких. В настоящее время, согласно временной директиве Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), предельная концентрация As в питьевой воде составляет 10 мкг $л^{-1}$, до 1993 г. – 50 мкг $л^{-1}$. Наиболее промышленно развитые страны приняли величину 10 мкг $л^{-1}$ как установленный законом предел, хотя большинство развивающихся стран продолжает использовать в качестве национального стандарта значение ВОЗ до 1993 г. из-за трудностей с аналитическим обнаружением и соблюдением установленных требований [224].

Мышьяк найден во всех компонентах окружающей среды и, как подвижный элемент, подвержен различным физико-химическим процессам. При изменении условий он окисляется, восстанавливается, метилируется, улетучивается, адсорбируется или десорбируется. В почвенном растворе всегда присутствует некоторое количество As, включая формы, доступные для поглощения растениями и биотрансформации [71]. Растворимый As также способен к миграции с инфильтрующимися водами и становится проблемой при высоких нагрузках, когда условия окружающей среды не способствуют снижению его уровней. Подвижность и биодоступность мышьяка в почвах и породах контролируется процессами адсорбции и десорбции [71, 89, 200].

Главную опасность для подземных вод представляют почвы, содержащие As. Загрязненная питьевая вода – наиболее распространенная причина хронического отравления людей мышьяком.

Значительные количества мышьяка в окружающей среде связаны с природными геологическими процессами, различными антропогенными источниками: горная и химическая промышленность, угольные электростанции, использование пестицидов и как результат – атмосферные выпадения. В водах и почвах мышьяк может быть активизирован посредством природных процессов выветривания и микробиологической активности. Подвижность мышьяка может начаться или усилиться под действием антропогенных факторов. Относительные роли этих факторов варьируют от

региона к региону, но однозначно признана доминирующая роль природных биогеохимических процессов.

Хотя в большинстве природных вод мышьяк присутствует и в органических, и в неорганических формах с варьирующими состояниями окисления (+5, +3, 0, –3), As находят преимущественно в неорганической форме в состояниях окисления +5 (арсенат) и +3 (арсенит) [18, 270]. Элементный мышьяк (металл) As(0) встречается редко, а As(–III) существует только при чрезвычайно низком окислительно-восстановительном потенциале (Eh) [30].

Мышьяк +3, As(III), более подвижен (меньше адсорбируется) и во много раз более токсичен, чем мышьяк +5, As(V) (см. например, [2, 7]). Мышьяк формирует в почве разнообразные неорганические и органические соединения и присутствует, главным образом, в виде неорганических разновидностей As(V) или As(III). Форма As(V) доминирует в аэробных средах (p*e*[1] + pH > 10 – окислительные условия), тогда как As(III) – наиболее важная форма в восстановительных условиях (p*e* + pH < 6) [210]. Из соединений мышьяка арсенат – AsO_4^{3-}, As(V) – менее токсичен и вообще считается менее подвижным в окружающей среде, чем арсенит – AsO_3^{3-}, As(III). Поэтому восстановление арсената до арсенита, которое может происходить во влажной почве, представляет угрозу для окружающей среды [203].

Повышенные уровни мышьяка в подземных водах чаще всего связаны с восстановительными условиями, что доказывается низким окислительно-восстановительным потенциалом и низкими концентрациями растворенного кислорода (типично < 0,5 мг $л^{-1}$), высокими концентрациями растворенных железа и марганца и преобладанием As(III) в растворенной фазе. Считается, что природным источником мышьяка в подземных водах являются наиболее распространенные содержащие As минералы материнской породы, включая богатые мышьяком пириты и различные сульфиды и сульфосоли мышьяка. Хотя мышьяк может выделяться из этих тиоминеральных фаз в процессе окисления, не известно никакого абиотического механизма выщелачивания мышьяка из минералов материнских пород при восстановительных условиях [121].

Наиболее существенное для окружающей среды загрязнение мышьяком происходит из точечных антропогенных источников – плавильные печи и угольные электростанции. Например, 54% As, найденного в почвах, поступает из отложений угольной золы, от горной промышленности и атмосферных выпадений [203, 261].

Мышьяк используется для упрочнения сплавов, производства электроники и полупроводников, консервации древесины, защиты растений и дру-

---

[1] p*e* – отрицательный логарифм гипотетической активности свободного электрона, получают делением Eh на 59,2 (выведено из термодинамических функций). Величина p*e* + pH представляет окислительно-восстановительные условия системы и не требует никакой корректировки pH. Показатель p*e* + pH варьирует между 0 (восстановительный конец) и 21,6 (окислительный конец) [210].

гих целей [203]. Из всех антропогенных источников мышьяка, попадающего в окружающую среду, географически наиболее широко распространены пестициды. Мышьяковая кислота H_3AsO_4 применяется на хлопковых плантациях для удаления листвы или уничтожения сорняков. Арсенаты свинца и кальция – $Pb_3(AsO_4)_2$ и $Ca_3(AsO_4)_2$ – используются как инсектициды для уничтожения насекомых, питающихся листвой. Некоторые органические формы мышьяка – метиларсоновая кислота $CH_3AsO(OH)_2$ (MAA), ее натриевые соли MSMA и DSMA, диметиларсиновая (какодиловая) кислота $(CH_3)_2AsO(OH)$ (DMAA или CA) – применяются как селективные и общие гербициды послевсходового периода. Соединения мышьяка адсорбируются почвами и горными породами, выщелачиваются, мигрируют, в частности, с инфильтрующимися водами, участвуют в процессах метаболизма [272].

На миграцию As с инфильтрующимися водами сильно влияют химические свойства почв и пород и формы нахождения мышьяка. Химия мышьяка в системе «вода – порода» во многом остается неясной, несмотря на большое количество публикаций по этой теме.

Значительное увеличение содержания мышьяка в твердой фазе зоны аэрации и угроза загрязнения подземных вод заставляют обратить внимание на поведение мышьяка в окружающей среде, определить факторы, контролирующие это поведение, возможность адсорбции и десорбции мышьяка с целью регулирования и сдерживания процессов загрязнения.

Настоящий обзор посвящен изучению поведения мышьяка в системе «вода – порода»: процессов трансформации и миграции, адсорбции и десорбции. Исследованы условия и механизмы поглощения As, влияние состава твердой и жидкой фаз на процессы адсорбции и десорбции. Отдельно рассмотрено состояние и поведение мышьяка в горнорудных отвалах. Представлены значения коэффициента распределения K_d на материалах почв и пород.

1. ТЕРМИНЫ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

В данной главе приведены формулы и обозначения основных соединений мышьяка, встречающихся в природе (табл. 1.1). Поскольку в литературе по вопросам адсорбции металлов в почвах используются весьма разнообразные обозначения и названия одних и тех же величин и понятий, для таких величин и терминов были выбраны и представлены в табл. 1.2 унифицированные обозначения. Приведены основные типы уравнений изотерм адсорбции. В табл. 1.3 включены термины статистики, встречающиеся в описаниях регрессионных моделей.

Таблица 1.1

Основные соединения мышьяка

Формула	Русское название [9]	Английское название	Сокращение
1	2	3	4
As(V), валентность 5+			
Неорганические формы As(V)			
As_2O_5	Оксид As(V)	As(V) oxide, As pentoxide	
H_3AsO_4	Мышьяковая, или орто-мышьяковая кислота	Arsenic acid, *ortho*-arsenic acid	
$HAsO_3$	Метамышьяковая кислота	Arsenenic acid, *meta*-arsenic acid	
$H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$, AsO_4^{3-}	Арсенаты – соли мышьяковой кислоты	Arsenates, salts of *ortho*-arsenic acid	
Органические производные As(V)			
$R–AsO(OH)_2$	Однозамещенные арсоновые кислоты		
$CH_3AsO(OH)_2$	Метиларсоновая, или монометиларсоновая кислота	Methanearsonic acid, monomethylarsonic acid	MAA
$CH_3AsO_3^{2-}$	Метиларсонат – ион метиларсоновой кислоты	Methanearsonate	

Окончание табл. 1.1

1	2	3	4
$CH_3AsO(OH)Na$	Мононатриевая соль метиларсоновой кислоты	Monosodium methanearsonate	MSMA
CH_3AsONa_2	Динатриевая соль метиларсоновой кислоты	Disodium methanearsonate	DSMA
$R_2–AsO(OH)$	Двузамещенные арсоновые кислоты, или арсиновые кислоты		
$(CH_3)_2AsO(OH)$	Диметиларсиновая кислота, или какодиловая кислота	Dimethylarsinic acid, cacodylic acid	DMAA, CA
$(CH_3)_2AsO_2^-$	Диметиларсонат, или какодилат – ион диметиларсиновой (какодиловой) кислоты	Dimethylarsonate, cacodylate	
$(CH_3)_2AsONa$	Натриевый какодилат	Sodium cacodylate	
$R_3–AsO$	Трехзамещенные арсоновые кислоты		
$(CH_3)_3AsO$	Триметиларсонат, или триметиларсиноксид	Trimethylarsonate, trimethylarsineoxide	
As(III), валентность 3+			
As_2O_3	Оксид As(III)	As(III) oxide, As trioxide, arsenous oxide	
H_3AsO_3	Мышьяковистая кислота, или ортомышьяковистая кислота		
$HAsO_2$	Метамышьяковистая кислота	Arsenenous acid, arsenious acid	
$H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$, AsO_3^{3-}	Арсениты – соли мышьяковистой кислоты	Arsenites, salts of arsenious acid	
As_2S_3	Сульфид As(III), или трисульфид As	As(III) sulfide, As trisulfide	
As^{3-}, валентность 3–			
AsH_3	Арсин	Arsine	
CH_3AsH_2	Метиларсин, или монометиларсин	Methylarsine	MMA
$(CH_3)_2AsH$	Диметиларсин	Dimethylarsine	DMA
$(CH_3)_3As$	Триметиларсин	Trimethylarsine	TMA

Таблица 1.2

Переменные и параметры уравнений и графиков адсорбции

Обозначение	Название	Английское название	Тип единицы измерения
c	Концентрация компонента в жидкой фазе	Concentration in liquid	(масса компонента) × (объем раствора)$^{-1}$
q	Содержание компонента в твердой фазе	Concentration in solid	(масса компонента) × (масса твердой фазы)$^{-1}$
K_d	Коэффициент распределения	Distribution coefficient, partition coefficient	(объем раствора) × (масса твердой фазы)$^{-1}$
K_L	Коэффициент Ленгмюра	Langmuir coefficient, bonding constant	(объем раствора) × (масса компонента)$^{-1}$
Q_{max}	Предельная сорбционная емкость твердой фазы, емкость монослоя Ленгмюра	Adsorption maximum, Langmuir monolayer capacity	(масса компонента) × (масса твердой фазы)$^{-1}$
K_F	Коэффициент адсорбции Фрейндлиха	Freundlich coefficient, Freundlich distribution coefficient, Freundlich constant	(объем раствора)$^{1/n}$ × (масса твердой фазы)$^{-1}$ × (масса компонента)$^{1-1/n}$ или упрощенно: (объем раствора) × (масса твердой фазы)$^{-1}$
$1/n$	Показатель степени в уравнении Фрейндлиха	Power, exponent	б/р

Основные уравнения адсорбции

Равновесное состояние системы «раствор – твердая фаза», в которой происходят адсорбционные процессы при постоянной температуре, приблизительно описывается различными уравнениями изотермы адсорбции:

- **изотерма Ленгмюра**

$$q = \frac{K_L Q_{max} c}{1 + K_L c} = Q_{max}(1 - \frac{1}{1 + K_L c}); \qquad (1.1)$$

- **изотерма Фрейндлиха**

$$q = K_F\, c^{1/n} \qquad (1.2)$$

или в линейной форме

$$\log q = \log K_F + 1/n \log c; \quad (1.3)$$

- **изотерма Генри, или линейная изотерма**

$$q = K_d\, c\ , \quad (1.4)$$

где q – количество компонента, адсорбированное твердой фазой, отнесенное к ее массе; c – равновесная концентрация компонента в растворе; K_L – эмпирический коэффициент адсорбции, или коэффициент Ленгмюра, характеризующий прочность связи между элементом и сорбционными участками и энергию их взаимодействия; Q_{max} – максимум адсорбции, или емкость монослоя Ленгмюра; K_d – коэффициент адсорбции Генри, или коэффициент распределения; K_F – коэффициент адсорбции Фрейндлиха, характеризующий общую сорбционную способность твердой фазы; $1/n$ – эмпирический показатель степени в уравнении Фрейндлиха, обычно $n > 1$ (см. табл. 1.2).

Таблица 1.3

Термины статистики (анализ корреляций, уравнения регрессии)

Обозначение	Название, содержание термина	Английское название
N	Объем выборки (набора данных); число значений независимой переменной	Sample size
r	Коэффициент корреляции; $0 \le r \le 1$; мера линейной зависимости переменных: $r = 1$ – полная зависимость, $r = 0$ – нет зависимости (корреляции)	Correlation coefficient
R^2	Коэффициент детерминации – квадрат коэффициента множественной корреляции; характеризует точность подгонки уравнения регрессии к имеющимся данным: уравнение объясняет долю R^2 изменчивости переменных	Coefficient of determination
F	F-критерий, критерий Фишера; характеризует значимость уравнения множественной регрессии в целом; учитывает R^2, число наблюдений N и число независимых переменных	F-criterion, Fisher's criterion
P (p)	Показатель значимости; $0 \le P \le 1$; мера ненадежности регрессии (корреляции): возможности ошибки ложной связи; характеризует репрезентативность выборки, т. е. правомерность переноса результата на другие объекты: $P = 1$ – отсутствие значимости, $P = 0$ – абсолютная значимость	Significance value
*, **, ***	При значении переменной или коэффициента детерминации обозначает уровень значимости $P < 0{,}05$, $< 0{,}01$ и $< 0{,}001$, соответственно	–

2. ПРИРОДНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ОБЩЕГО МЫШЬЯКА

2.1. Содержание мышьяка в твердой фазе

2.1.1. Горные породы

Мышьяк встречается во всех горных породах (табл. 2.1, 2.2). Например, в кристаллических решетках силикатных минералов мышьяк легко замещает кремний, трехвалентное железо и алюминий [124].

Таблица 2.1

Содержание мышьяка в горных породах [124, 264]

Тип пород	Содержание мышьяка, мг кг$^{-1}$
1	2
Магматические	
Ультраосновные	
Перидотит, дунит, серпентин	0,3–15,8
Основные	
Базальт (эффузивный)	0,18–113
Габбро (интрузивный)	0,06–28
Средние	
Латит, андезит, трахит (эффузивные)	0,5–5,8
Диорит, гранодиорит, сиенит (интрузивные)	0,09–13,4
Кислые	
Риолит (эффузивный)	3,2–5,4
Гранит (интрузивный)	0,18–15
Метаморфические	
Кварцит	2,2–7,6
Сланец / филлит	0,5–43
Кристаллический сланец / гнейс	0,0–18,5

Окончание табл. 2.1

1	2
Осадочные	
Морские	
Глина / аргиллит (вблизи берега)	4,0–25
Глина /аргиллит (вдали от берега)	3,0–490
Карбонаты	0,1–20,1
Фосфориты	0,4–188
Песчаник	0,6–9
Не морские	
Глины	3,0–12
Аргиллит	3,0–10

Таблица 2.2

Содержание мышьяка в различных минералах [223, 224]

Минерал	Диапазон содержания As, мг кг$^{-1}$
1	2
Сульфидные	
Пирит	100–120 000
Пирротин	5–100
Марказит	20–276 000
Галенит	5–10 000
Сфалерит	5–17 000
Халькопирит	10–5 000
Оксидные	
Гематит	до 29 000
Оксигидроксид Fe(III)	до 76 000
Магнетит	2,7–41
Маггемит	до 186 000
Ильменит	< 1
Силикатные	
Кварц	0,4–1,3
Полевой шпат	< 0,1–2,1

Окончание табл. 2.2

1	2
Биотит	1,4
Амфибол	1,1–2,3
Оливин	0,08–0,17
Пироксен	0,05–0,8
Карбонатные	
Кальцит	1–8
Доломит	< 3
Сидерит	< 3
Сульфатные	
Гипс / ангидрит	< 1–6
Барит	< 1–12
Ярозит	34–1000
Другие	
Апатит	< 1–1000
Галит	< 3–30
Флюорит	< 2

2.1.2. Почвы

В большинстве случаев о содержании остаточного мышьяка сообщается только как об общем As. Уровни As в почвах обычно составляют от 1 до 40 ppm общего As [272]. Национальная программа мониторинга почв США содержит сведения о содержании As для 12 штатов Кукурузного пояса в пределах от 0,10 до 22,75 ppm, в среднем 2,74 ppm. Остаточное содержание в пахотных землях 43 штатов составляло от 0,25 до 54,17 ppm As, в среднем 6,43 ppm для 1969 образцов. Однако некоторые из этих почв получали добавки As. В нескольких штатах остаточное содержание в почве на необработанных полях было сопоставимо с содержанием в городах. Пять из шести городов имели более высокое остаточное содержание As в почве (9,9 ppm), чем на обрабатываемых полях (5,2 ppm). Это можно скорее приписать выпадениям As из промышленных источников или от сжигания топлива, чем различиям в использовании разнообразных As-содержащих пестицидов [272].

2.1.3. Донные отложения

Донные отложения даже в районах с некоторыми промышленными источниками остаются на относительно низком уровне. Например, в отложениях оз. Мичиган содержалось 11 ppm As при поступлении 145 000 кг As в год. Остаточное содержание в отложениях Puget Sound, где загрязнение от плавильных печей не было существенным, варьировало от 3,2 до 15 ppm As, тогда как в загрязненных отложениях было до 10 000 ppm As – это обычное содержание в шлаках. Приведенные фоновые концентрации (3–11 ppm As) близки к тем, о которых сообщают для глубоких морских отложений [272].

Отложения могут содержать существенные (100–300 мкг $г^{-1}$) количества общего мышьяка [38]. Потенциальная подвижность и формы As в отложениях зависят от окружающих условий, но мало изучены. Например, анаэробная инкубация затопляемых почв и отложений увеличивала концентрации As в поровых водах этих материалов. Часть этого повышенного содержания, вероятно, представляет собой As(III), поскольку анаэробные условия, обычные в водных отложениях, благоприятны для восстановления As(V) [38].

2.2. Концентрации мышьяка в природных водах

В табл. 2.3 представлены собранные многими авторами (см. [223]) данные о диапазонах концентраций мышьяка в различных природных водах.

2.2.1. Поверхностные воды

Остаточное содержание мышьяка в поверхностных водах обычно низко. По данным исследования некоторых микроэлементов в поверхностных водах США, 79% из 727 изученных образцов содержали мышьяк в концентрации < 10 мкг $л^{-1}$, т. е. соответствовали рекомендованному стандарту для питьевой воды; в другом исследовании систем питьевого водоснабжения только 2% образцов имели концентрации выше предельно допустимой для питьевой воды 50 мкг $л^{-1}$ [272]. Фоновые концентрации As в *речных* водах также низки (0,1–0,8 мкг $л^{-1}$), но могут достигать примерно 2 мкг $л^{-1}$ и варьируют в зависимости от состава поверхностного питания, вклада подземного стока и литологии пород [223]. В реках, дренирующих бедные мышьяком породы, были найдены концентрации из нижней части этого диапазона. В некоторых районах встречаются относительно высокие концентрации природного мышьяка в поверхностных водоемах в результате его поступления из геотермальных источников или из подземных вод с высоким содержанием As. Для речных вод из геотермальных областей характерно содержание мышьяка в пределах 10–70 мкг $л^{-1}$. Повышены также

Таблица 2.3

Типичные концентрации As в природных водах [223]

Тип вод и местонахождение	Средняя концентрация As и / или диапазон, мкг $л^{-1}$
1	2
Атмосферные осадки	
фоновые	
Морские дожди	0,02
Континентальные дожди, запад США	0,013–0,032
Прибрежные дожди, Mid-Atlantic, США	0,1 (< 0,005–1,1)
Снег, Аризона, США	0,14 (0,02–0,42)
не фоновые	
Континентальные дожди	0,46
Дожди в Сиэтле, США, под действием медеплавильного завода	16
Речные воды	
фоновые	
Различные	0,83 (0,13–2,1)
Норвегия	0,25 (< 0,02–1,1)
Юго-Восток США	0,15–0,45
США	2,1
Dordogne, Франция	0,7
Р. По, Италия	1,3
Загрязненные реки Европы	4,5–45
Р. Дунай, Бавария	3 (1–8)
Бассейн р. Шельда, Бельгия	0,75–3,8 (до 30)
с влиянием подземных вод с высокой концентрацией As	
Северный Чили	190–21800
Северный Чили	400–450
Cordoba, Аргентина	7–114
с геотермальным влиянием	
Сьерра-Невада, США	0,20–264
Р. Мэдисон и Миссури, США	44 (19–67)
Р. Мэдисон и Миссури, США	10–370

Продолжение табл. 2.3

1	2
Waikato, Новая Зеландия	32 (28–36)
с влиянием горнодобывающей промышленности	
Ron Phibun, Таиланд	218 (4,8–583)
Ashanti, Гана	284 (< 2–7900)
Британская Колумбия, Канада	17,5 (< 0,2–556)
Озерные воды	
фоновые	
Британская Колумбия, Канада	0,28 (< 0,2–0,42)
Оз. Онтарио	0,7
Франция	0,73–9,2 (высокое Fe)
Япония	0,38–1,9
Швеция	0,06–1,2
с геотермальным влиянием	
Запад США	0,38–1 000
с влиянием горнодобывающей промышленности	
Северо-западные территории, Канада	270 (64–530)
Онтарио, Канада	35–100
Воды эстуариев	
фоновые	
Ослофьорд, Норвегия	0,7–2,0
Saanich Inlet, Британская Колумбия, Канада	1,2–2,5
Эстуарий р. Рона, Франция	2,2 (1,1–3,8)
Эстуарий р. Krka, Югославия	0,13–1,8
с влиянием горнодобывающей и другой промышленности	
Эстуарий р. Луара, Франция	до 16
Эстуарий р. Tamar, Великобритания	2,7–8,8
Эстуарий р. Шельда, Бельгия	1,8–4,9
Морские воды	
Глубины Тихого и Атлантического океанов	1,0–1,8
Побережье Малайзии	1,0 (0,7–1,8)
Побережье Испании	1,5 (0,5–3,7)
Побережье Австралии	1,3 (1,1–1,6)

Окончание табл. 2.3

1	2
Подземные воды	
Фоновые, Великобритания	< 0,5–10
Богатые мышьяком районы (например, Бенгальский Бассейн, Аргентина, Мексика, северный Чили, Китай, Тайвань, Венгрия)	10–5000
Загрязненные в результате добычи полезных ископаемых	50–10 000
Геотермальные воды	< 10–50 000
Плантации, где применялись гербициды с As, Техас, США	408 000
Шахтные воды	
Различные, США	< 1–34 000
Iron Mountain, Мичиган, США	до 850 000
Уральские горы, СССР	400 000
Поровые воды отложений	
Фоновые, эстуарий Швеции	1,3–166
Фоновые, глины, Саскачеван, Канада	3,2–99
Фоновые, отложения шельфа Амазонки	до 300
Загрязненные добычей руд, Британская Колумбия, Канада	50–360
Хвостохранилище, Онтарио, Канада	300–100 000
Нефтяные поля и остаточные рассолы	
Ellis Pool, Альберта, Канада	230
Рассол оз. Scarles, Калифорния, США	до 243 000

концентрации мышьяка в водах некоторых рек из пустынных районов, где преобладает подземное питание. Такие поверхностные воды часто имеют высокие pH и щелочность. Значительное увеличение концентрации As в речных водах может быть обусловлено загрязнением от потоков промышленных или бытовых сточных вод [223].

Концентрации As в *озерных* водах обычно близки или ниже, чем в речных. Как и для речных вод, повышенные концентрации находят в озерах, на которые влияют геотермальные источники и добыча полезных ископаемых. Сообщалось о типичных диапазонах 100–500 мкг $л^{-1}$ в некоторых районах горной промышленности и до 1000 мкг $л^{-1}$ в геотермальных

областях (см. табл. 2.3). Высокие концентрации As в некоторых щелочных озерах бессточных бассейнов обусловлены чрезвычайным испарением и / или геотермальными поступлениями. Например, оз. Mono (Калифорния, США) при значениях pH в диапазоне 9,5–10 имеет концентрации растворенного As 10 000–20 000 мкг $л^{-1}$ благодаря поступлениям из геотермальный источников, выветриванию вулканических пород и испарению [223]. Известны также многочисленные свидетельства стратификации концентраций As в водах некоторых озер в результате изменения окислительно-восстановительных условий [12].

Средние концентрации As в водах *открытого моря* мало меняются и, как правило, составляют около 1,5 мкг $л^{-1}$ (см. табл. 2.3). Концентрации в водах *эстуариев* варьируют сильнее в результате изменений поступления As из рек и градиентов солености или окислительно-восстановительного потенциала, но в природных условиях (в отсутствие техногенного загрязнения) также обычно низки (меньше 4 мкг $л^{-1}$) [223].

2.2.2. Подземные воды

Фоновые концентрации As в подземных водах в большинстве стран меньше 10 мкг $л^{-1}$, а иногда и существенно ниже [223]. Однако значения, приводимые в литературе (см. табл. 2.3), демонстрируют очень широкий диапазон от < 0,5 до 5000 мкг $л^{-1}$ (т. е. четыре порядка), соответствующий природным условиям.

Содержание мышьяка может приближаться или превышать предельно допустимые концентрации в нескольких геохимических типах подземных вод. Это высококарбонатные воды, имеющие значение pH до 8,5 и низкие положительные значения Eh 100–200 мВ; кислые подземные воды с pH < 7, формирующиеся в гидрогеологических структурах металлогенических провинций с рудными (As, Sb, Hg, Zn, Pb) месторождениями; загрязненные воды различных геохимических типов, образующиеся в техногенных геохимических провинциях с различными промышленными стоками, а также в районах свалок, содержащих органические вещества [4].

Высокие концентрации As найдены в подземных водах при разнообразных условиях. Это относится к обоим состояниям окисления (в условиях высокого pH), восстановительным водоносным горизонтам и районам влияния геотермальных источников, а также к деятельности горной и другой промышленности. Интенсивное испарение тоже может существенно увеличить концентрации As. В большинстве случаев богатые мышьяком подземные воды – это результат его природного присутствия. Примеры влияния горной промышленности на загрязнение As многократно описаны в литературе, но ограничены. Техногенно обусловленное загрязнение As (в том числе от сельского хозяйства) может оказаться серьезным в локальном масштабе, но это бывает относительно редко [223].

2.2.3. Поровые воды отложений

Некоторые высокие концентрации As были найдены в поровых водах, извлеченных из неконсолидированных отложений, и часто это резко контрастировало с концентрациями, наблюдавшимися в вышележащих поверхностных водах. В поровых водах из эстуария р. Kalix (север Швеции) обнаружили концентрации в диапазоне 1,3–166 мкг $л^{-1}$ [267]. В поровых водах илисто-глинистых отложений в Саскачеване (Канада) определили концентрации As в диапазоне 3,2–99 мкг $л^{-1}$ [275] (см. табл. 2.3). Повышенные концентрации были найдены в поровых водах, на которые влияют геотермальные поступления. Например, в анаэробных поровых водах из Новой Зеландии определили концентрации As до 6430 мкг $л^{-1}$ [14]. Еще более высокие уровни мышьяка можно найти в поровых водах отложений, на которые воздействует загрязнение от разработки полезных ископаемых (хвосты, минеральные отложения). Сообщали о концентрации As до 100 000 мкг $л^{-1}$ в поровых водах из хвостов в провинции Онтарио (Канада) [152] (см. табл. 2.3). В таких случаях поровые воды с высокой концентрацией As скорее всего будут характеризоваться сильными окислительно-восстановительными градиентами ниже границы раздела «отложения – вода», часто на глубине порядка нескольких сантиметров. Погребение свежего органического вещества и медленная диффузия O_2 через отложения приводят к формированию восстановительных условий непосредственно под границей раздела «отложения – вода». Это способствует восстановлению As(V) и десорбции мышьяка из оксидов Fe и Mn, а также восстановительному растворению этих минералов. Имеется много подтверждений циклического перемещения As между поровыми водами мелких отложений и вышележащими поверхностными водами в ответ на временну́ю изменчивость окислительно-восстановительных условий [223].

2.3. Атмосферные выпадения

Общая атмосферная эмиссия оценена в 31×10^9 г $лет^{-1}$. Главный природный источник мышьяка в окружающей среде – это, по-видимому, вулканы [124].

3. ТРАНСФОРМАЦИИ МЫШЬЯКА В ПРИРОДНОЙ СРЕДЕ

3.1. Основные реакции

Трансформация As в окружающей среде состоит из ряда окислений, восстановлений, метилирований и улетучиваний и может быть представлена общей схемой (рис. 3.1).

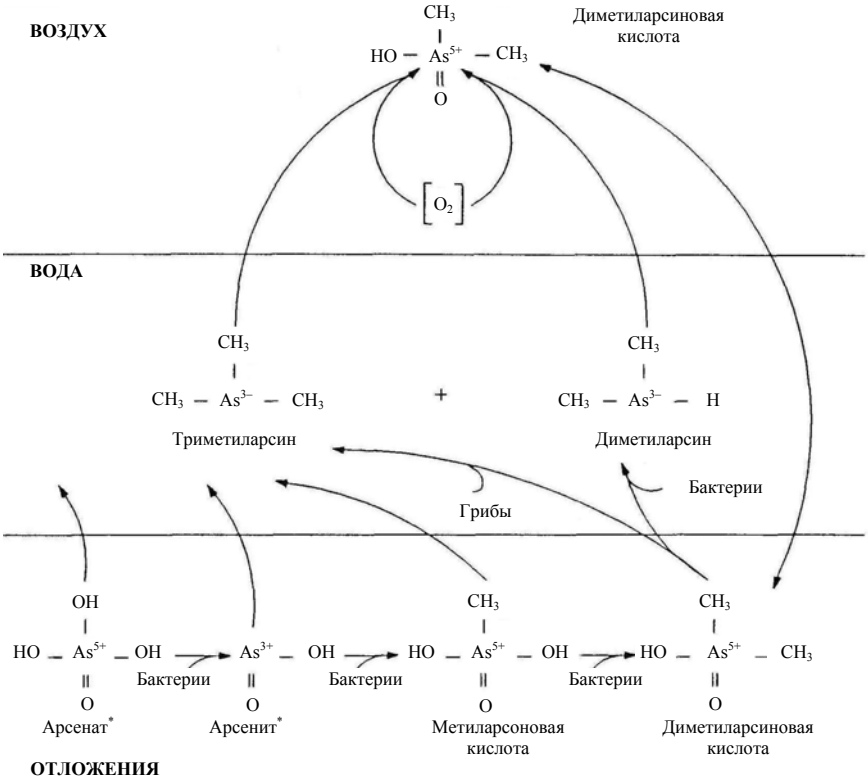

Рис. 3.1. Трансформации мышьяка в окружающей среде [124]

* Производные соответствующих кислот.

На примере стратифицированного озера показано множество реакций, происходящих с мышьяком в локальном масштабе (рис. 3.2). Адсорбция арсената оксидами железа и алюминия в отложениях и формирование As_2S_3 удаляют мышьяк из раствора и препятствуют образованию высоких концентраций As в воде.

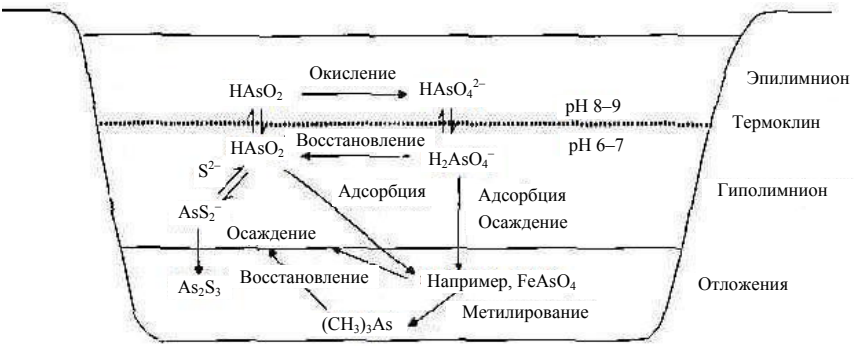

Рис. 3.2. Реакции мышьяка в стратифицированном озере [272]

3.2. Биологические трансформации

На примерах лабораторных культур было продемонстрировано окисление As(III) до As(V) микроорганизмами, использующими кислород как конечный акцептор электронов [230]. Этот процесс наблюдали и в природе, когда As(III), поступающий в водный поток из геотермальных источников, быстро окислялся до As(V) бактериальными колониями, ассоциированными с макрофитами [268]. При исследовании кормовых добавок, содержащих мышьяк, арсенат обнаружен и при аэробных, и при анаэробных условиях почвы. Деградация до арсената была наиболее быстрой в анаэробных условиях [272].

В аэробном окружении As(III) может быть в различной степени метастабилен, тогда как при анаэробных условиях As(V) склонен более быстро восстанавливаться. Проведены многочисленные исследования, идентифицировавшие несколько различных линий бактерий, способных восстанавливать As(V). Продукты реакции включают диметиларсин и неорганический As(III) [129, 230, 277]. В восстановительной среде, например в затопляемых почвах, арсенаты восстанавливаются до арсинов и затем метилируются до метиларсинов, формируя летучие разновидности (рис. 3.1). Некоторые микроорганизмы очевидно восстанавливают As(V), поступающий в клетку, до As(III), который затем выделяется, – это механизм детоксикации. Другие микробы могут использовать As(V) как источник энер-

гии, если недоступен более предпочтительный акцептор электронов типа кислорода [230].

Различные почвенные грибы и микроорганизмы могут метаболизировать арсенат, арсенит, метиларсоновую кислоту (MAA), ее соли (MSMA) и диметиларсин (DMA) в летучие формы мышьяка [272]. Штамм *Methanobacterium* M.o.H. в анаэробных условиях восстанавливал и метилировал арсенат до DMA, при этом был необходим донор метила methylcobolamin [230]. Из сточных вод были выделены три вида грибов, которые вырабатывали триметиларсин (TMA) из органических или неорганических источников As [272].

Сведения о причастности почвенных грибов к формированию летучих форм мышьяка приводятся в [210]. Сообщается о восстановлении оксида мышьяка, арсената натрия, динатриевого метиларсоната (DSMA) и натриевого какодилата $(CH_3)_2AsONa$ разновидностями грибов *Scopulariopsis* и *Aspergillus*. Показано также участие разновидностей грибов *Cadida, Gliocaldium* и *Penicillium* в формировании TMA. Из пруда-испарителя, где происходило метилирование и последующее испарение органического As, выделены грибы *Penicillium* sp.

Ограниченное число исследований посвящено реакциям деметилирования органических соединений мышьяка [272]. Сообщается о разложении в почве через 60 суток около 10% ^{14}C-MSMA (мононатриевого метиларсоната) до $^{14}CO_2$ и арсената (арсенит не был обнаружен). В обработанной какодиловой кислотой (CA) аэробной почве был найден арсенат, при этом 41% его сформировался через 24 недели после обработки 100 ppm As. В модельном исследовании водной экосистемы ^{14}C-какодиловая кислота деградировала до арсената, арсенита и $^{14}CO_2$. В двух из этих трех систем через 59 дней преобладающей формой в почве был арсенат [272].

На основе рассмотренной информации биотрансформации As в почвах представлены на рис. 3.3 [210]. Согласно этой диаграмме, разновидности As(V) (AsO_4^{3-}) восстанавливаются до As(III), т. е. до формы AsO_3^{3-}. Эта реакция протекает при косвенном или непосредственном участии почвенных микроорганизмов. Преобразование AsO_4^{3-} в AsO_3^{3-} может пойти в обратном направлении, если система почвы станет окисленной. При сильно восстановительных условиях AsO_3^{3-} может преобразоваться в газ арсин (AsH_3), который улетучивается в атмосферу. Некоторые виды почвенных микроорганизмов могут также преобразовать AsO_4^{3-} в метиларсонаты, если будет доступен соответствующий донор метила. Метиларсонаты (моно-, ди- и три-) могут или биотрансформироваться в метиларсины, или биодеградировать до химической формы AsO_4^{3-}. Метиларсины (моно-, ди- и три-) являются летучими и могут удаляться в атмосферу. Таким образом, основой преобразований As являются микробиологические реакции метилирования и восстановления его разновидностей.

При аэробных условиях значимую роль играет метилирование соединений As дрожжевыми бактериями, тогда как при анаэробных условиях для

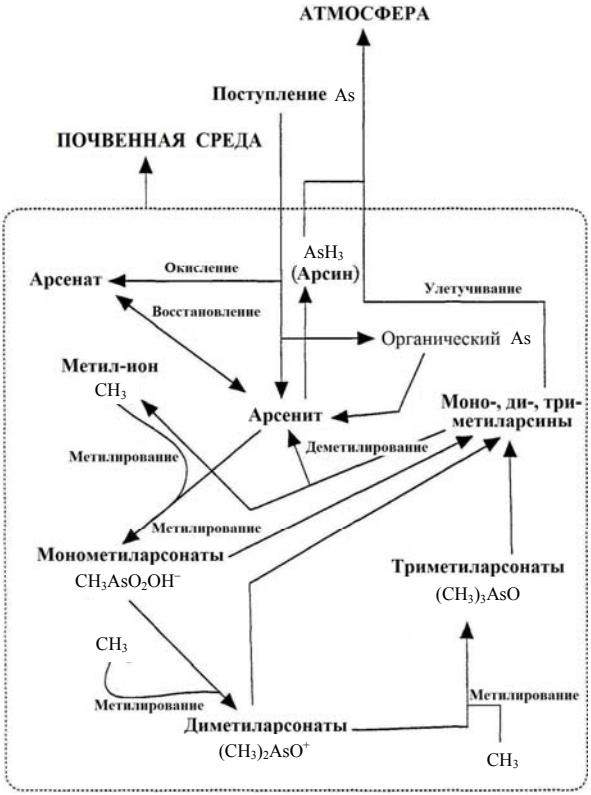

Рис. 3.3. Биологическое преобразование As в почвах [210]

выделения летучего As из почвы в атмосферу важны метаногенные бактерии [210].

Присутствие некоторых химических разновидностей может ингибировать или способствовать микробиологическим преобразованиям As в системах почвы, например ингибирование фосфатом или селенатом. Температура почвы и pH влияют на микробиологическую активность и поэтому могут модифицировать биотрансформации As в почвах [210].

3.3. Абиотические процессы трансформации

Окислительно-восстановительные трансформации мышьяка могут происходить под воздействием как биологических организмов, так и неорганических окислителей / восстановителей [230]. Арсенит термодинамиче-

ски неустойчив в аэробной среде и должен *окисляться* до As(V); однако, когда кислород – единственный окислитель, эта реакция протекает медленно [43]. Например, при pH 7 в воде, насыщенной чистым O_2, через 6 месяцев окислилось примерно 25% As(III), тогда как в бескислородной воде окисление не происходило совсем. В воде, приведенной в равновесие с атмосферным кислородом, период полураспада для окисления As(III) составлял от одного года до трех лет [65]. Скорость окисления в этих экспериментах была минимальной при pH 5,5 и увеличивалась как для более низких, так и для более высоких значений pH. В щелочных растворах (pH > 9) при атмосферных условиях происходило значительное повышение скорости окисления As(III) до As(V) [143]. Присутствие чувствительных к окислительно-восстановительным условиям соединений увеличивает скорость окисления As(III). Так, при pH ниже 7 добавление трехвалентного железа, Fe(III), к насыщенной кислородом воде повышало скорость окисления As(III) [43, 215]. По мнению авторов [99, 235], наблюдаемое в их экспериментах окисление As(III) гидроксидом железа и гетитом катализировалось на свету. Аналогично в [57] возврат As(III), который добавляли к гидроксиду Fe на свету в течение 10 суток, составил только 17%, а в отсутствие света – 91%.

Важными окислителями As(III) являются также оксиды марганца (Mn), которые обычно входят в состав водовмещающих пород. Окисление As(III) оксидами Mn термодинамически благоприятно в широком диапазоне pH, и имеются прямые и косвенные подтверждения этой реакции [44, 163, 178, 215]. При значениях pH 4–8 происходила быстрая реакция, и в течение часа ≈ 80% As(III) окислялось до As(V) [215, 235]. При pH 4,0 манганит окислял в три раза больше As(III), чем при pH 6,3, возможно в результате увеличения адсорбции As(III) при более низком pH [44]. Гипотетическая последовательность реакций следующая: адсорбция As(III), затем восстановление Mn(IV) или Mn(III) до Mn (II) и выделение As(V) в раствор [215]. Известно также о включении As(V) в структуру оксида Mn [163]. На скорость окисления As(III) существенно влияет степень окристаллизованности оксида марганца. Например, сильно упорядоченный, с малой площадью поверхности пиролюзит (β-MnO_2) окислял As(III) намного медленнее, чем слабоокристаллизованные, с большой площадью поверхности бернессит и криптомелан (α-MnO_2) [180].

В озерных отложениях окисление As(III) до As(V) было также приписано присутствию оксидов Mn [177]. При удалении растворенного кислорода и подавлении микробиальной активности скорость окисления не изменялась, тогда как после обработки отложений гидроксиламин-гидрохлоридом или ацетатом натрия для удаления оксида Mn происходило значительное уменьшение окисления As(III) [179].

Окисление As(III) наблюдали также в подземных водах. Арсенит вводили в аэробную (концентрация кислорода $[O_2]$ = 00–300 мкмоль $л^{-1}$) и субаэробную ($[O_2]$ = 1–6 мкмоль $л^{-1}$) зоны подземных вод на участке

в Кейп-Коде, Массачусетс, США [81, 230]. Значительное окисление As(III) до As(V) наблюдали в обеих зонах на протяжении 2,2 м по пути потока. Оксиды марганца присутствуют в твердой фазе и являются наиболее вероятным акцептором электронов и в субаэробной зоне с низким содержанием O_2, и, возможно, в аэробной зоне.

Отмечено, что глинистые минералы также способствуют окислению As(III): в атмосфере азота окисление адсорбированного As(III) галлуазитом, каолинитом, иллитом, иллит / монтмориллонитом и хлоритом увеличивалось со временем реакции; через 75 суток окисление достигло 100% [134]. Причиной окисления было присутствие Fe-оксидов или следовых количеств примесей типа йодида в глинистых минералах. Наблюдавшееся в экспериментах окисление As(III) каолинитом и иллитом было вызвано незначительными количествами оксидов Mn [143]. Титан может быть посредником при перемещении электронов от As(III) к атому кислорода [73].

Определено также *восстановление* арсената в абиотических условиях. И H_2S, и H_2 способны восстанавливать As(V) до As(III). Посредством H_2S восстановление арсената происходит быстро, и с уменьшением pH скорость возрастает [43, 204]. Промежуточные побочные продукты включают разновидности сульфида мышьяка ($H_xAs_3S_{3x}^{-3}$), которые диссоциируют до $H_3AsO_3^0$ в течение нескольких суток. Восстановление As(V) из водного раствора Fe(II) в лабораторных экспериментах не происходило [277]. Однако восстановление As(V) до As(III) наблюдали в натурном эксперименте, где As(V) вводили в анаэробную зону подземных вод, содержащих высокие концентрации растворенного Fe(II). Арсенат мог быть восстановлен непосредственно Fe(II), микроорганизмами или низкими концентрациями органического углерода в этой зоне [230]. Также сообщали об абиотическом восстановлении As(V) гумусовым веществом [99].

3.4. Скорости трансформаций

С любым соединением As при участии биоты могут происходить два типа реакций: окислительный метаболизм и восстановительное метилирование с последующим улетучиванием полученного алкиларсина. Реакции и их скорости будут варьировать в зависимости от условий окружающей среды. Чтобы рассчитать трансформации или потери (в % $сут^{-1}$) в различных субстратах, использовали данные нескольких исследований, представленные в табл. 3.1 [272].

Окислительный метаболизм происходит быстрее, чем восстановительное метилирование, и в любой конкретной почве после некоторого начального периода устанавливается равновесие. Очевидно, что концентрация в этом равновесии может варьировать в зависимости от характеристик почвы (pH, содержания Fe, Al, органического вещества и т. д.), количества

Таблица 3.1

Судьба соединений мышьяка в различных субстратах [272]

Субстрат	Окислительный метаболизм (AsO_1^{3-}), % сут$^{-1}$	Соединение As	Улетучивание[(1)] – восстановительный метаболизм (алкиларсины), % сут$^{-1}$
1	2	3	4
Почва	?[(2)]	AsO_3^{3-}	0,020–0,027
	–	»	0,023–0,067
	–	»	0,010–0,028
	–	»	0,035–0,124; x = 0,035
	–	AsO_1^{3-}	0,006–0,154
	–	»	(**DMA**, TMA)[(3)]
	–	$Ca_3(AsO_1)_2$	0,386
	0,081–0,476	MAA	–
	–	»	0,078 (**DMA**, TMA)
	–	»	0,038
	–	»	0,023–0,115; x = 0,034
	–	»	0,018–0,031
	0,244	CA	–
	–	»	0,112–0,363 (DMA, **TMA**)
	–	»	0,033
	–	»	0,009–0,183: x = 0,034
	0,046–0,086	Арсаниловая кислота	0,0–0,163
Дерн / почва	?	AsO_3^{3-}	< 0,001 (DMA, **TMA**)
	?	MAA	0,014 (TMA)
	?	CA	0,026 (DMA, TMA)
Водная экосистема	?	AsO_3^{3-}	?
	–	AsO_1^{3-}	?
	?	MAA	?
	0,067–0,404	CA	0,084–0,814
Культура грибов	?	AsO_3^{3-}	0,0–0,009
	–	AsO_1^{3-}	0,0–0,005 (TMA)
	0,272	MAA	0,0–2,960 (TMA)

Окончание табл. 3.1

1	2	3	4
Культура бактерий	1,818	MAA	?
Культура актиномицетов	0,818–1,182	MAA	?

(1) На основе потери общего As в почве; включает мышьяк, потерянный по любому механизму.
(2) ? – неизвестно.
(3) DMA – диметиларсин, TMA – триметиларсин. Разновидность, выделенная жирным шрифтом, преобладает.

осадков, температуры и присутствующих микробных популяций. Этим можно объяснить тот факт, что некоторые почвы потеряли немного As, тогда как содержание As в других почвах существенно снизилось [272].

Потери несколько возрастают с увеличением метилирования соединения, поскольку необходимо меньше шагов метилирования в MAA и CA, чтобы достичь стадии DMA или TMA, где может произойти восстановление и улетучивание. Из водных систем улетучивание происходит быстрее, чем из почв. Некоторые свойства почв и окружающей среды, вероятно, усиливают процессы метилирования и улетучивания. Те свойства, которые способствуют микробиологическим процессам (например, достаточно высокое содержание органического вещества, повышенная температура, адекватная влажность), будут сдвигать последовательность реакций в сторону метилирования и улетучивания и таким образом уменьшать остаточное содержание As.

В полевых исследованиях был также определен период полураспада арсената в почве – 6,0 года, MAA – 5,6 года, CA – 5,2 года [272].

3.5. Круговорот мышьяка в природе

Формы мышьяка в почвах и отложениях обычно находятся в равновесии с окружающей средой, а также друг с другом. Неизвестно, как влияют на это равновесие многие факторы, например: нагрузка мышьяка, необходимая для нарушения равновесия; пропускная способность различных систем (почва, вода, отложения, биота); скорости миграции между химическими объектами в пределах и между различными системами; идентичность As, фактически присутствующего в компонентах окружающей среды. Предполагаемые соединения и трансформации мышьяка в окружающей среде показаны на рис. 3.4 [272].

Кроме того, неизвестна роль нерастворимых соединений мышьяка (с Fe, Al и т. д.) в почвах и отложениях при биологических трансформациях.

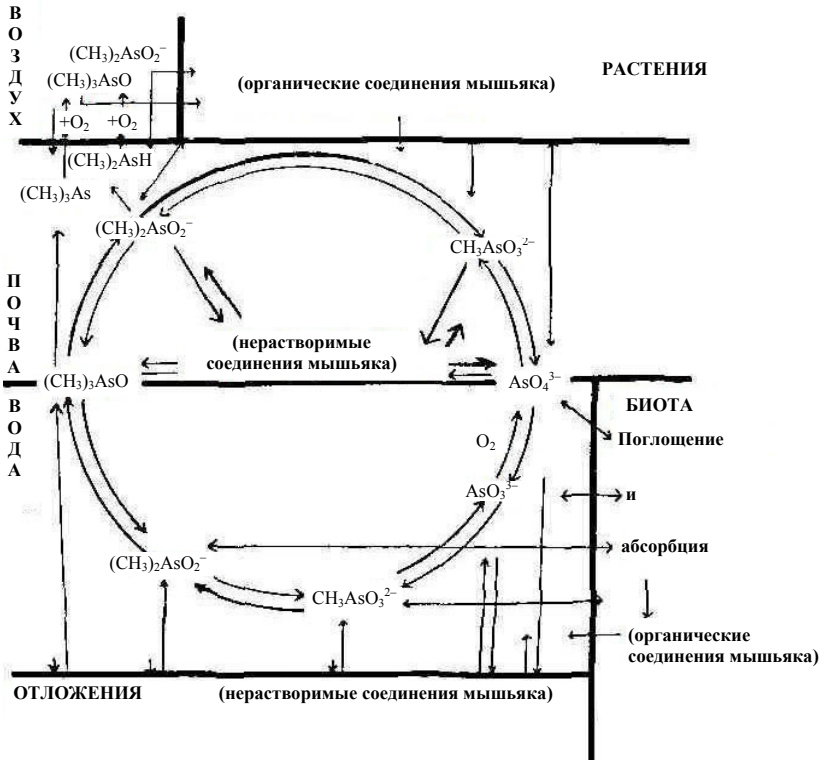

Рис. 3.4. Циклическая природа поведения мышьяка в окружающей среде [272]

Вероятно, в почвенной среде мышьяк будет сопротивляться трансформации в большей степени, чем в растворе, где на соединение могут действовать микроорганизмы. Однако авторы [272] полагают, что в почвенной среде трансформация все же происходит (рис. 3.5).

Другая схема поведения As (рис. 3.6) показывает потоки As в пределах локальной агроэкосистемы [272]. Если учесть все поступления и выносы, то в этой системе мышьяк из почвы будет теряться со скоростью 0,046–0,096% сут$^{-1}$ (17–35% лет$^{-1}$). Если применять СА, то общие потери всеми процессами составят от 0,052 до 0,101% сут$^{-1}$, тогда как при внесении MSMA расчетные потери будут от 0,055 до 0,070% сут$^{-1}$. При максимальных рекомендованных нагрузках As общие остатки от СА будут увеличиваться со скоростью 2,6–3,3 ppm га$^{-1}$ лет$^{-1}$, а от MSMA – 1,5–1,9 ppm га$^{-1}$ лет$^{-1}$. Потери от улетучивания происходят, прежде всего, в виде алкиларсинов, хотя возможны и в виде пыли.

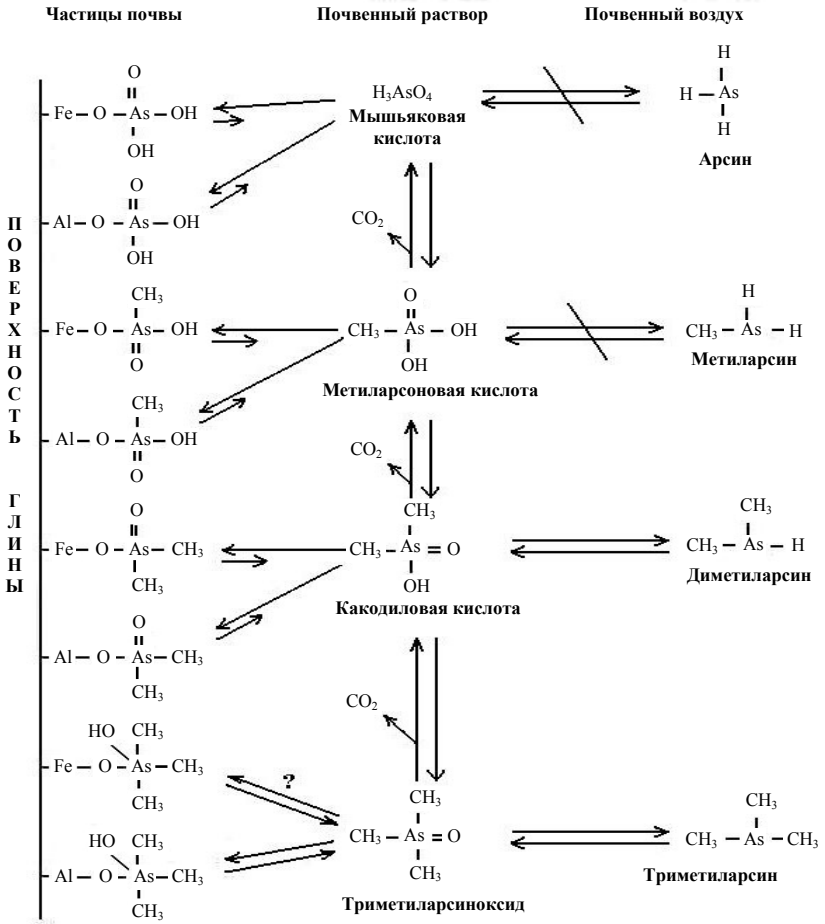

Рис. 3.5. Растворение и реакции форм мышьяка в почвенной среде [272]

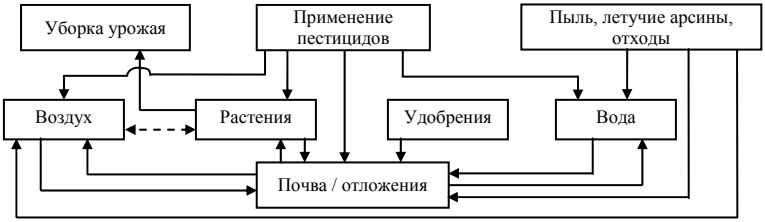

Рис. 3.6. Общие потоки мышьяка в агроэкосистеме [272]

3.6. Общий миграционный цикл

Загрязнение воздуха от плавильных печей с эмиссией топочного газа или сжигание угля приводит к повышенным уровням мышьяка в окружающей среде. Мышьяк возвращается в почву или путем прямых выпадений с макрочастицами, или путем осаждения с частицами пыли. Плавильная печь в Tacoma, WA, выделяла с топочным газом приблизительно 2×10^8 г мышьяка в год. Общие потери через атмосферу, в виде *оксида As(III)* (As_2O_3), от плавления медных руд в США оценены в 48×10^8 г лет$^{-1}$. Из жидких стоков и шлака это соединение разносится и ветром, и водой. Перенос ветром объясняет высокое остаточное содержание As в почвах и отложениях на острове Vashon. Отложения вблизи печей Tacoma также содержат высокие уровни мышьяка (до 10 000 ppm). Поверхностные образцы морской воды, отобранные вблизи печей, содержали до 1200 ppb As. Концентрация очень быстро снижалась с расстоянием – примерно до 4 ppb в пределах одной мили от печей [272].

От сжигания топочного угля в городской воздух может выделяться примерно $6{,}5 \times 10^8$ г мышьяка в год. В результате крупные города имеют более высокие уровни As в воздухе, чем малые города или сельские районы. В 1970-х гг. воздух Нью-Йорка содержал 30 мкг м$^{-3}$, а сельские районы – менее 10 мкг м$^{-3}$. Мышьяк из воздуха попадает с дождем или пылью в почву, где адсорбируется. Это приводит к повышенному остаточному содержанию As в почве. Исследования органических *алкил-соединений* As показали, что в процессе биотрансформации алкиларсины формируются в почве и, возможно, в донных отложениях и осадке сточных вод. Таким образом миграция происходит в двух средах: в воздухе и воде [272].

Миграция алкиларсинов *в воздухе* может включать только газообразную фазу или, возможно, фазу газ / аэрозоли. Адсорбированные макрочастицами алкиларсины не идентифицированы. Они могут представлять собой окисленную форму, оксиды MAA, CA или TMA, а в газообразной форме – алкиларсин. Однако интенсивность миграции алкиларсинов в воздухе неизвестна. В природе ни арсин, ни метиларсин не были обнаружены в воздухе. Были выделены и идентифицированы летучие соединения диметиларсин (DMA; $(CH_3)_2AsH$) и триметиларсин (TMA; $(CH_3)_3As$), обнаруженные в воздухе в виде газа или в адсорбированной форме на фильтруемых частицах. На открытом воздухе уровни арсинов были менее 1 нг м$^{-3}$ и составляли в среднем 0,09 нг м$^{-3}$ для DMA и 0,08 нг м$^{-3}$ для TMA. В закрытых помещениях уровни были выше – в среднем 0,10 и 0,25 нг м$^{-3}$, соответственно [272].

Миграция алкил-соединений мышьяка *в водной среде* также не изучена. Однако показано, что пресные и соленые воды содержат низкие уровни MAA и CA. В воде и отложениях мышьяк метилируется бактериями и грибами. Организмы накапливают их независимо от формы. На самом деле происходит некоторый метаболизм, но в пределах организма хозяина. Од-

нако повышения содержания токсичных соединений мышьяка в пищевой цепи не происходит. Самое высокое остаточное содержание имеет место у низших членов водной пищевой цепи. В организмах рыб также может происходить метаболизм до других соединений As. Миграция органических соединений мышьяка, по-видимому, проходит путем физического перемещения и путем поглощения водными организмами [272].

Большие потери As с водоразделов можно объяснить миграцией с отложениями в процессе эрозии. С загрязненного водораздела значительные количества As (возможно, из отходов арсаниловой кислоты) мигрировали в суспендированном состоянии с течением быстрого потока [272]. При низких скоростях потока может происходить небольшая миграция отложений. Так, при нагрузке общего растворенного As 1,8–3,5 кг сут$^{-1}$ вода содержала 15–59 мкг л$^{-1}$, а с суспендированными отложениями мигрировали только 0,2–0,3 кг сут$^{-1}$. Во время половодья перемещаются большие количества загрязненных отложений. Тем не менее значительная часть As, мигрировавшего в океаны, находится в растворенном состоянии (30×10^6 кг лет$^{-1}$) [72]. В морской среде арсенат восстанавливается до арсенита, очевидно, бактериями. Наблюдавшиеся отношения арсената к общему As были близки к 0,8. При pH 8,16 в морской воде в окислительных условиях по термодинамическим расчетам отношение $As^{+5} : As^{+3} = 10^{26} : 1$ [272].

В пресной и соленой воде арсенат метаболизируется до метилированных соединений: выделяются моно-, ди- и триметил-формы мышьяка. Относительные количества соединений As(III), As(V), а также МАА и СА варьируют, но в целом преобладают соединения As(V) и СА.

Из-за комплексного многосредового (отложения / почва – вода – биота – воздух) обмена мышьяка в миграционном цикле и природных различий между воздушными, почвенными и водными системами трудно рассчитать интенсивность миграции. Известно, что As сорбируется биотой и отложениями / почвами и остается в низких концентрациях в воде и воздухе. Эти процессы взаимного обмена изображены на рис. 3.7. Однако мало известно

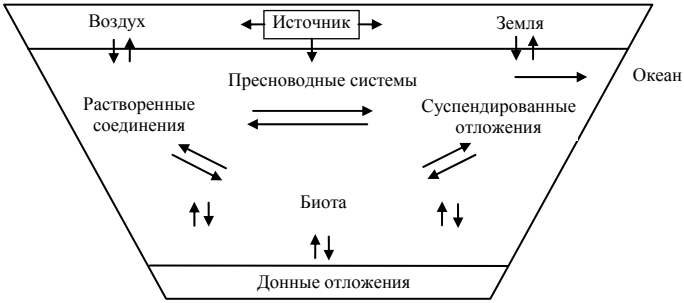

Рис. 3.7. Общие потоки мышьяка в экосистеме [272]

о скоростях повторного суспендирования, десорбции и улетучивания и о совокупном влиянии параметров окружающей среды, определяющих эти скорости [272].

Таким образом, в направлении вниз по течению от точечных источников существенна флювиальная миграция As. Донные отложения природных водных систем функционируют как временный накопитель при дисперсионной миграции As. Окончательный сток для остаточного As – океанические отложения [272].

4. ХИМИЯ МЫШЬЯКА В СИСТЕМЕ «ВОДА – ПОРОДА»

4.1. Водные формы мышьяка при различных окислительно-восстановительных условиях

Окислительно-восстановительный потенциал (Eh) и pH – самые важные факторы, определяющие состав растворенных форм мышьяка. В окислительных условиях при низком pH (< 6,9) доминирующей формой является $H_2AsO_4^-$, тогда как при более высоком pH начинает преобладать $HAsO_4^{2-}$. При чрезвычайно кислых или щелочных условиях может присутствовать $H_3AsO_4^0$ или AsO_4^{3-}, соответственно. В восстановительных условиях при pH < 9,2 будет доминировать незаряженная разновидность As(III) – $H_3AsO_3^0$ [275] (рис. 4.1). Распределение разновидностей As как функция pH показано на рис. 4.2. Большинство авторов в литературных данных о составе форм As не указывают степень протонирования. В условиях чрезвычайно высоких концентраций восстановленной серы могут присутствовать значительные количества растворенных форм As-сульфидов. Восстановительные кислые условия способствуют осаждению аурипигмента (As_2S_3), реальгара (AsS) или других сульфидных минералов, содержащих соосажденный мышьяк [10, 48]. Поэтому не следует ожидать высоких уровней As в тех водах, где присутствует высокая концентрация свободного сульфида [162].

Известные водные формы As(V) включают AsO_4^{3-}, $HAsO_4^{2-}$, $H_2AsO_4^-$ и $H_3AsO_4^0$(aq) [210, 260]. И As(III), и As(V) протонируют оксианионы в водных растворах, степень протонирования зависит от pH. Арсенат устойчив в окислительных средах. Для значений pH, обычных в подземных водах, преобладающими формами As(V) в растворе являются $H_2AsO_4^-$ между pH 2,2 и 6,9 и $HAsO_4^{-2}$ между pH 6,9 и 11,5. Состав растворенных форм As (V) (рис. 4.2) как функция pH был рассчитан для окислительной среды [223]. Расчеты показывают, что при значениях pH около 7 среди водных форм As(V) доминирует оксианион $H_2AsO_4^-$ или $HAsO_4^{2-}$. Поскольку в окислительных водах As(V) присутствует прежде всего как анион, он, скорее всего, адсорбируется геологическими материалами при кислых условиях и практически не адсорбируется при нейтральных и щелочных условиях pH.

Арсенит устойчив в умеренно восстановительном окружении; водная форма $H_3AsO_3^0$ преобладает до pH 9,2, а $H_2AsO_3^-$ – при pH 9,2–12 [72, 223].

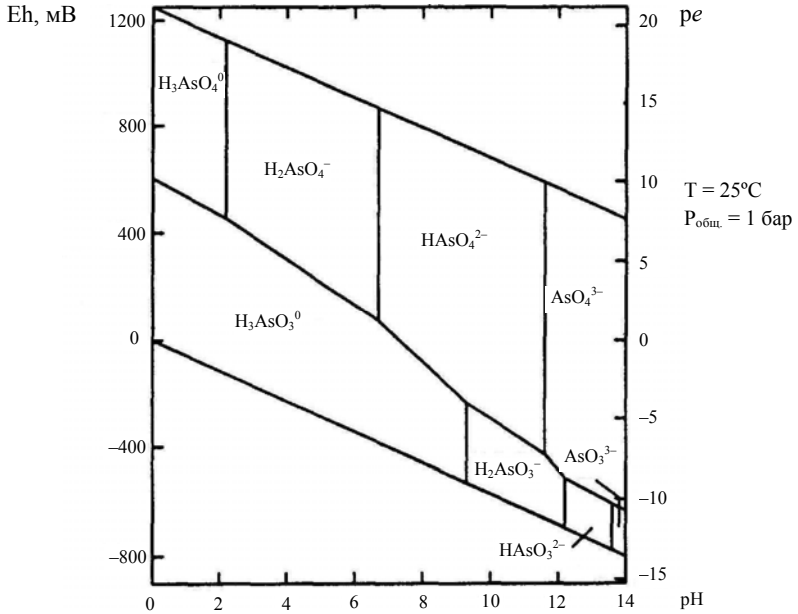

Рис. 4.1. Диаграмма Eh–pH для водных разновидностей As в системе As–O_2–H_2O [223]

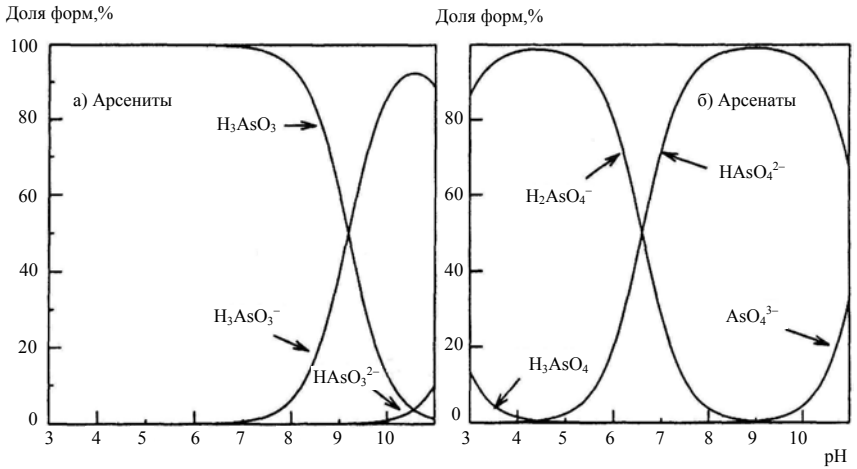

Рис. 4.2. Состав форм мышьяка как функция pH (ионная сила $I \approx 0{,}01$ моль $л^{-1}$):

Окислительно-восстановительные условия выбраны такими, что в обоих случаях преобладает указанное состояние окисления [223].

4.2. Формы и реакции мышьяка в почвенных растворах

Влияние окислительно-восстановительного потенциала на состав форм мышьяка в загрязненной почве исследовано в [149]. Авторы показали, что при более высоком окислительно-восстановительном потенциале в почве ($pe + pH > 10$) основная часть общего As (65–98%) присутствовала в форме As(V). Со снижением окислительно-восстановительного потенциала концентрации разновидностей As(III) быстро возрастали.

Для прогнозирования химических форм As в почвенном растворе в [210] провели термодинамические расчеты растворимости. Из-за своего сродства к кислороду мышьяк обычно присутствует в почвенных растворах в оксианионных формах. Оксианионы несут суммарный отрицательный заряд, поэтому считается, что они не формируют комплексы с анионами Cl^-, SO_4^{2-} и HCO_3^- в почвенной среде. Для первого варианта расчетов предположили, что в аэробной системе почвы весь растворенный неорганический мышьяк существует в состоянии As(V) и его общее количество в аэробном почвенном растворе представлено следующими формами:

$$[\text{Общий As}] = [H_3AsO_4^0] + [H_2AsO_4^-] + [HAsO_4^{2-}] + [AsO_4^{3-}]. \qquad (4.1)$$

В терминах активностей это выражение можно записать в виде

$$[\text{Общий As}] = \S_{(H_3AsO_4^0)}\,(H_3AsO_4^0) + \S_{(H_2AsO_4^-)}\,(H_2AsO_4^-) + \\ + \S_{(HAsO_4^{2-})}\,(HAsO_4^{2-}) + \S_{(AsO_4^{3-})}\,(AsO_4^{3-}) \qquad (4.2)$$

где [ ], ( ) и § представляют концентрации, активности и коэффициенты активности, соответственно. Затем каждый член в правой части (4.2) выразили через константы равновесия реакции (из табл. 4.1) и коэффициенты активности $HAsO_4^{2-}$ из [209]:

$$[\text{Общий As}] = 10^{9,18-2pH}\,(HAsO_4^{2-})\,\S_{(H_3AsO_4^0)} + 10^{6,94-pH}\,(HAsO_4^{2-})\,\S_{(H_2AsO_4^-)} + \\ + (HAsO_4^{2-})\,\S_{(HAsO_4^{2-})} + 10^{-12,19+pH}\,(HAsO_4^{2-})\,\S_{(AsO_4^{3-})} \qquad (4.3)$$

Дальнейшая модификация уравнения (4.3) для почвенного раствора дала выражение:

$$(HAsO_4^{2-}) = [\text{Общий As}] \,/\, \{10^{9,18-2pH}\,\S_{(H_3AsO_4^0)} + 10^{6,94-pH}\,\S_{(H_2AsO_4^-)} + \\ + \S_{(HAsO_4^{2-})} + 10^{-12,19+pH}\,\S_{(AsO_4^{3-})}\} \qquad (4.4)$$

Таблица 4.1

Реакции и константы равновесия (log K^0) форм As при стандартных условиях [210]

№ п/п	Химическая реакция	Log K^0
1	2	3
A: Твердые формы As		
1	As_2O_3 (c[(1)], арсенолит) + $5H_2O \leftrightarrow 2HAsO_4^{2-} + 8H^+ + 4e^-$	–58,68
2	As_2O_3 (c, клауденит) + $5H_2O \leftrightarrow 2HAsO_4^{2-} + 8H^+ + 4e^-$	–58,78
3	As_2O_5(c) + $3H_2O \leftrightarrow 2HAsO_4^{2-} + 4H^+$	–11,63
4	AsS (c, реальгар) + $8H_2O \leftrightarrow HAsO_4^{2-} + SO_4^{2-} + 15H^+ + 11e^-$	–83,13
5	As_2S_2 (c) + $16H_2O \leftrightarrow 2HAsO_4^{2-} + 2SO_4^{2-} + 30H^+ + 22e^-$	–180,43
6	As_2S_3(c, аурипигмент) + $20H_2O \leftrightarrow 2HAsO_4^{2-} + 3SO_4^{2-} + 30H^+ + 33e^-$	–219,14
7	$AlAsO_4$(c) + $H^+ \leftrightarrow A1^{3+} + HAsO_4^{2-}$	–4,70
8	$Ba_3(AsO_4)_2$(c) + $2H^+ \leftrightarrow 3Ba^{2+} + 2HASO_4^{2-}$	–26,50
9	$Ca_3(AsO_4)_2$(c) + $2H^+ \leftrightarrow 3Ca^{2+} + 2HAsO_4^{2-}$	–1,91
10	$Cd_3(AsO_4)_2$(c) + $2H^+ \leftrightarrow 3Cd^{2+} + 2HASO_4^{2-}$	–8,97
11	$Cu_3(AsO_4)_2$(c) + $2H^+ \leftrightarrow 3Cu^{2+} + 2HAsO_4^{2-}$	–14,97
12	$FeAsO_4$(c) + $H^+ \leftrightarrow Fe^{3+} + HAsO_4^{2-}$	–9,45
13	$Fe_3(AsO_4)_2$(c) + $2H^+ \leftrightarrow 3Fe^{2+} + 2HAsO_4^{2-}$	–18
14	$Mn_3(AsO_4)_2$(c) + $2H^+ \leftrightarrow 3Mn^{2+} + 2HASO_4^{2-}$	–8,51
15	$Ni_3(AsO_4)_2$(c) + $2H^+ \leftrightarrow 3Ni^{2+} + 2HAsO_4^{2-}$	–2,21
16	$Pb_3(AsO_4)_2$(c) + $2H^+ \leftrightarrow 3Pb^{2+} + 2HAsO_4^{2-}$	–9,07
17	$Zn_3(AsO_4)_2$(c) + $2H^+ \leftrightarrow 3Zn^{2+} + 2HAsO_4^{2-}$	–8,20
B: Растворенные формы As		
18	$AsO_2^- + 2H_2O \leftrightarrow HAsO_4^{2-} + 3H^+ + 2e^-$	–19,31
19	$HAsO_2^0 + 2H_2O \leftrightarrow HASO_4^{2-} + 4H^+ + 2^-$	–28,60
20	$AsO_2^- + H^+ \leftrightarrow HAsO_2^0$	–9,29
21	$AsO_3^{3-} + H_2O \leftrightarrow HAsO_4^{2-} + H^+ + 2e^-$	–6,13
22	$HAsO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrow HAsO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^-$	–7,27
23	$H_2AsO_3^- + H_2O \leftrightarrow HAsO_4^{2-} + 3H^+ + 2e^-$	–19,49
24	$H_3AsO_3^0 + H_2O \leftrightarrow HAsO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^-$	–28,63
25	$AsO_3^{3-} + H^+ \leftrightarrow HAsO_3^{2-}$	–12,71
26	$AsO_4^{3-} + H^+ \leftrightarrow HAsO_4^{2-}$	12,19
27	$HAsO_2^{4-} + H^+ \leftrightarrow H_2AsO_4^-$	6,94

Окончание табл. 4.1.

1	2	3
28	$H_2AsO_4^- + H^+ \leftrightarrow H_3AsO_4^0$	2,24
C: Органические соединения[(2)]		
29	$CH_3 \cdot AsO_3^{2-} + H^+ \leftrightarrow CH_3 \cdot HAsO_3^-$	8,24
30	$CH_3 \cdot HAsO_3^- + H^+ \leftrightarrow CH_3 \cdot H_2AsO_3^0$	3,61

[(1)] (с) обозначает кристаллическую форму.
[(2)] Данные из [105]. Константы реакций для других органических форм не были доступны.

Принимая общую концентрацию мышьяка 10^{-6} моль $л^{-1}$, рассчитали активность $HAsO_4^{2-}$, а также активности и молярные доли других химических форм в правой части уравнения (4.2) как функции pH. Эти результаты представлены на рис. 4.3. Ниже pH 2 преобладает форма $H_3AsO_4^0$, но почвы с pH < 2 редко встречаются в природе. Поэтому для всех практических целей форму $H_3AsO_4^0$ можно игнорировать. С увеличением pH почвенного раствора от 3 до 6 постепенно возрастает доля $H_2AsO_4^-$, которая становится доминирующей химической формой мышьяка. При pH между 7 и 8 обе разновидности $H_2AsO_4^-$ и $HAsO_4^{2-}$ присутствуют в почвенном растворе в заметных концентрациях. При pH выше 8 и ниже 11 преобладающая химическая форма – $HAsO_4^{2-}$. Почвенные растворы более щелочные, чем pH 11, встречаются редко, поэтому присутствие AsO_4^{3-} в аэробных почвенных растворах, как и $H_3AsO_4^0$, можно не учитывать [210].

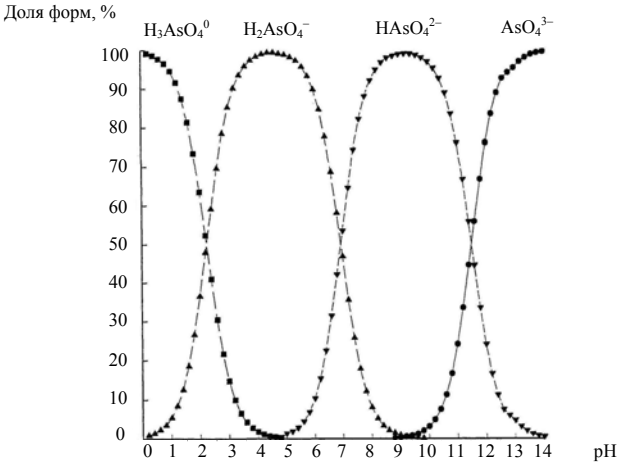

Рис. 4.3. Распределение форм арсената As(V) в почвенном растворе [210]

В отличие от упрощенной формулы (4.1) в природе As существует во многих состояниях окисления, и на его химические формы могут влиять флуктуации окислительно-восстановительных условий. В субаэробных и анаэробных поровых растворах общий As представлен следующими разновидностями [210]:

$$[\text{Общий As}] = [H_3AsO_4^0] + [H_2AsO_4^-] + [HAsO_4^{2-}] + [AsO_4^{3-}] + [AsO_2^-] + \\ + [HAsO_2^0] + [AsO_3^{3-}] + [HAsO_3^{2-}] + [H_2AsO_3^-] + [H_3AsO_3^0], \qquad (4.5)$$

где [ ] – концентрация формы мышьяка в растворе.

Каждый член в правой части уравнения (4.5) можно выразить в терминах $HAsO_4^{2-}$, соответствующей константы равновесия, коэффициента активности и активностей других компонентов реакции, аналогично формуле (4.2). Как установлено выше, распределение химических форм As в растворе зависит от pH. Результаты термодинамических расчетов при pH 7 представлены на рис. 4.4 и частично подтверждают приведенные выше выводы [149]. В анаэробном почвенном растворе, т. е. при p*e* + pH < 6, преобладающей формой As является As(III), а в аэробном (p*e* + pH > 10) – As главным образом присутствует в форме As(V). В субаэробных почвенных растворах при умеренно восстановительных и восстановительных условиях почвы, т. е. при p*e* + pH от 6 до 8, можно найти и As(III), и As(V) в заметных концентрациях, но преобладают формы As(III). Независимо от окислительно-восстановительных условий при pH 7 разновидности арсената распределяются по мере убывания: $HAsO_4^{2-} > H_2AsO_4^- > AsO_4^{3-} > H_3AsO_4^0$. Разновидности арсенита при pH 7 распределены как: $HAsO_2^0 = H_3AsO_3^0 > AsO_2^- = H_2AsO_3^- > HAsO_4^{2-} > AsO_3^{3-}$ [210].

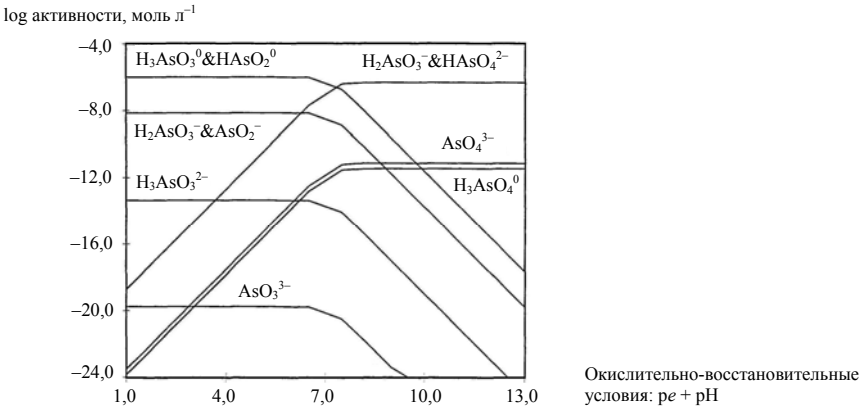

Рис. 4.4. Важные неорганические химические формы As в почвенном растворе при pH 7 [210]

5. ОСНОВНЫЕ ПОГЛОТИТЕЛИ, УЧАСТВУЮЩИЕ В АДСОРБЦИИ МЫШЬЯКА

В круговороте As в окружающей среде доминируют адсорбция почвами и отложениями и десорбция из них. Адсорбционные реакции наиболее сложны и протекают, главным образом, на поверхностях коллоидных частиц почвы. Эти частицы могут представлять собой глину, оксиды или гидроксиды Al, Fe и Mn, карбонаты кальция или органическое вещество. В данном обзоре мы не различаем термины «оксиды», «гидроксиды» и «оксигидроксиды» железа (марганца, алюминия), поскольку в природных минералах и отложениях эти формы обычно присутствуют совместно и обладают близкими адсорбционными свойствами. Каждый тип частицы можно найти во множестве различных физических и химических объектов в почвах и породах. Эта сложность, в свою очередь, делает адсорбционные реакции трудно предсказуемыми. Кроме того, адсорбция усложняется недостатком возможностей легко различать эффекты адсорбции и химической реакции. Фактически то, что описано в литературе или наблюдается в почвах и породах, может быть результатом совместного действия чистой адсорбции и химической реакции, и все это вместе называют «хемосорбцией» [210].

Недавно предложена новая схема выделения соединений As, специфически и неспецифически сорбированных, связанных с оксидами (гидроксидами) Fe, Al, Mn, органическим веществом, карбонатами и почвенными минералами [5]. Схема отличается от принятых ранее увеличением селективности экстрагирования выделяемых фракций за счет изменения сочетания используемых экстрагентов и последовательности их применения.

Независимо от механизмов развития заряда коллоиды почвы несут существенный pH-зависимый заряд. На изоэлектрическую точку (или точку нулевого заряда, ТНЗ) на твердых фазах почвы влияют многие факторы: тип, окристаллизованность и химический состав коллоидов; pH окружающей среды; тип примесей, присутствующих в коллоидах, и т. д. На рис. 5.1 обобщенно показаны заряды на важных коллоидах почвы. Поверхности минеральных оксидов / гидроксидов и глин, видимо, играют важную роль в адсорбции оксианионов As в кислых почвах. Участие поверхностей оксидов / гидроксидов Mn, Al и Fe и глины в адсорбции As незначительно при pH почвы выше 3, 5, 8 и 4, соответственно. Карбонатные минералы адсорбируют оксианионы As между pH почвы 7 и 9. Таким образом, адсорбция As в почвах – сложный и неоднозначный процесс [210].

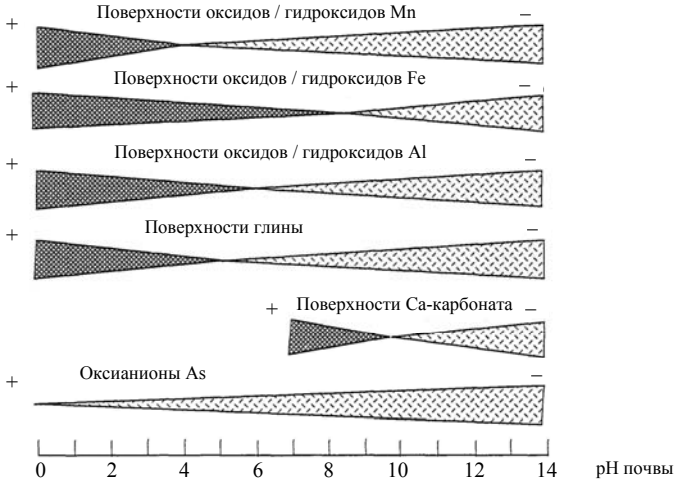

Рис. 5.1. Обобщенное распределение заряда на коллоидах почвы [210]

Прямое осаждение твердой фазы As возможно только в загрязненных мышьяком почвах. Однако после адсорбции мышьяка может происходить вторичное осаждение соединений As на поверхностях коллоидов почвы. При вторичном осаждении первым шагом, вероятно, будет адсорбция растворенных разновидностей As поверхностью почвенных коллоидов, как показано на рис. 5.2. Адсорбируемые ионы As будут постепенно и непрерывно перемещаться в гидратированный слой коллоидов. В результате содержание As в этом слое со временем может достигнуть такого уровня, чтобы осаждаться как твердая фаза As [210].

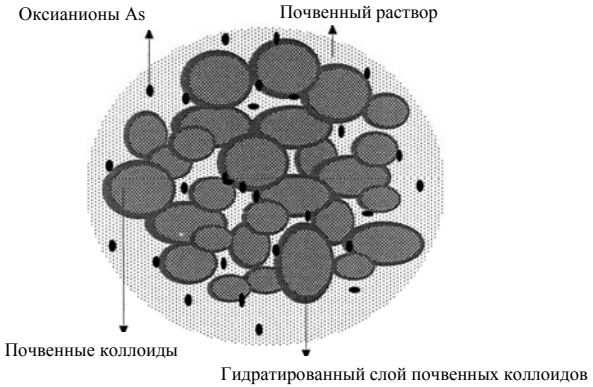

Рис. 5.2. Хемосорбция оксианионов As коллоидами почвы [210]

5.1. Оксиды железа

Многочисленные исследования показали, что оксиды железа обладают высокой адсорбционной способностью для мышьяка как в форме арсената, так и арсенита [136, 144, 225, 262 и др.]. В экспериментах самая высокая степень адсорбции мышьяка была получена для почв с наибольшим содержанием цитрат-дитионит-экстрагируемого железа и глины. Измерения сорбции также показали, что в большинстве случаев As(V) адсорбировался сильнее, чем As(III).

По экспериментальным данным из [223] авторы [8] определили параметры уравнения Ленгмюра в диапазоне концентраций As до порядка 10^3 мкг $л^{-1}$ для сорбции мышьяка гидроксидами железа и другими минералами: каолинит, кварц, гиббсит, гетит, иллит. Приводятся значения константы задержки ($K_з$), равной $K_L \times Q_{max}$ (при малых концентрациях $K_з \approx K_d$): для As(III) lg $K_з$ = 5,9 (л $кг^{-1}$), для As(V) lg $K_з$ = 5,6 (л $кг^{-1}$). Для адсорбции другими минералами усредненные значения lg $K_з$ составили для As(III) – 2,4 (л $кг^{-1}$), для As(V) – 2,3 (л $кг^{-1}$), что на 3–4 порядка ниже, чем для гидроксида железа. Полученные результаты подтверждают вывод, что гидроксид железа является лучшим адсорбентом мышьяка.

Поверхности оксида железа обладают высоким сродством ко многим следовым металлам [66, 67, 80, 98, 106, 110, 139, 161, 194, 210, 263] и могут формировать электрический заряд благодаря гидратации, специфической адсорбции, изменению координации катионов, изоморфному замещению, окристаллизации и т. д. Поэтому адсорбцию As на поверхностях оксидов и гидроксидов Fe в значительной степени объясняют на основе величины заряда поверхности (см. рис. 5.1), однако существуют и исключения. Оксиды / гидроксиды Fe имеют нулевой заряд при pH в области 7–10 со средним около 8,5 [210]. Более высокое значение pH способствует образованию суммарного отрицательного заряда, а более низкое увеличивает суммарный положительный заряд на этих поверхностях. В почвах pH обычно ниже порога pH 8,6, и большинство поверхностей Fe-оксидов должно быть положительно заряжено, что благоприятно для адсорбции оксианионов As из раствора [194]. Известно также о специфической адсорбции (механизм обмена лиганда) или хемосорбции оксианионов As на поверхностях оксидов / гидроксидов Fe [78, 80, 98, 139, 263].

На рис. 5.3 показаны преобладающие разновидности в системе As–Fe–H_2O с учетом сорбции разновидностей As гидроксидом железа (HFO). Диаграмма построена при дефиците современных термодинамических данных по As, но иллюстрирует сильную адсорбционную способность гидроксида железа для As (особенно арсената) при околонейтральном pH в условиях от аэробных до слабовосстановительных. В аэробных условиях водные разновидности As становятся более важными и при высоких, и при низких значениях pH; первые связаны с электростатическим отталкиванием от отрицательно заряженных поверхностей оксидов, вторые –

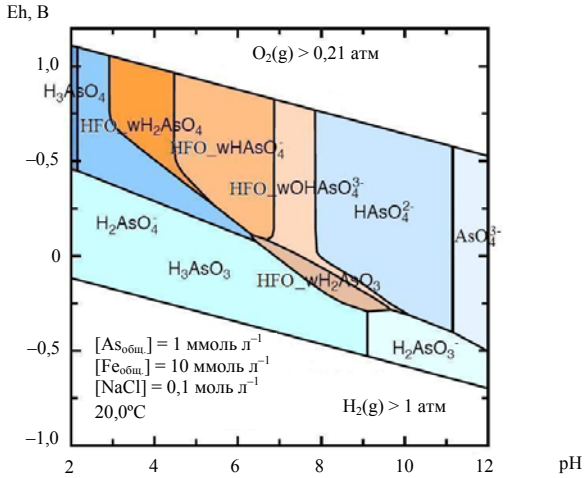

Рис. 5.3. Диаграмма Eh–pH для системы As–Fe, в которой на гидроксиде железа (HFO) происходит осаждение и адсорбция разновидностей As(V) и As(III) [224]:

При сильно восстановительных условиях As не осаждается и не адсорбируется. Расчеты химического состава выполнены посредством программы PHREEQC [123, 185] и модели диффузионного двойного слоя [64]. w – структурная вода.

с неустойчивостью и растворением HFO. При сильно восстановительных условиях в широком диапазоне pH преобладающая разновидность – водный арсенит, что вновь связано с неустойчивостью HFO. Система, представленная на рис. 5.3, не учитывает разновидности сульфида. В аэробных условиях при околонейтральном pH сильная склонность к сорбции оксидами железа является существенным фактором, определяющим низкий статус As в большинстве природных подземных вод. Распределение преобладающих форм, показанное на рис. 5.3, также позволяет объяснить высокие концентрации As, иногда наблюдаемые в подземных водах при сильно восстановительных условиях и при экстремальных значениях pH.

Оксиды железа различного состава и разной степени окристаллизованности – одна из наиболее распространенных фаз, ассоциированных с твердыми фазами водоносного горизонта. Оксиды могут присутствовать в виде дискретных частиц или покрытий на поверхностях других минералов.

Из-за своей реактивности и большой удельной площади поверхности одним из самых важных адсорбентов микроэлементов в системах поверхностных и подземных вод считается *ферригидрит* [54]. Адсорбционное поведение ферригидрита похоже на поведение свежесформированных, плохо окристаллизованных Fe-гидроксидов, которые часто ассоциируют с твердыми фазами водоносного горизонта [64]. Со временем в ферригид-

рите происходит рост кристаллитов, что приводит к уменьшению площади поверхности и числа участков для поверхностного комплексообразования. При достаточном времени и соответствующих условиях ферригидрит обычно рекристаллизуется в гетит.

Гетит, α-FeO(OH), – обычный Fe-оксидный компонент твердых фаз водоносного горизонта. pH-зависимые характеристики адсорбции As(V) и As(III) гетитом подобны ферригидриту [92, 106, 145, 150, 235]. Обычно гетит адсорбирует меньше As на грамм основы, чем ферригидрит, поскольку степень окристаллизованности гетита выше, что обусловливает более низкие концентрации участков поверхностного комплексообразования. Так, при исходной концентрации As 250 мкмоль $г^{-1}$ и pH 6 адсорбция As(V) и As(III) гетитом (площадь поверхности 80 $м^2$ $г^{-1}$) примерно на 40% меньше, чем ферригидритом (площадь поверхности 200 $м^2$ $г^{-1}$) [199, 235].

Исследования адсорбции AsO_4^{3-} гидроксидами Fe в [50] показали, что на ферригидрите максимальная адсорбционная плотность AsO_4^{3-} была на порядок больше, чем на гетите [92, 106, 192]. Например, в [192] максимальная плотность участков на ферригидрите при pH 5 составляла 0,12 моль AsO_4^{3-} на моль Fe. Для такого же значения pH максимальная плотность участков на гетите была 0,0084 моль AsO_4^{3-} на моль Fe при площади поверхности образца 50 $м^2$ $г^{-1}$ [92], а при площади поверхности 60 $м^2$ $г^{-1}$ – 0,012 моль AsO_4^{3-} на моль Fe [106].

Гематит в общем состоит из более плотно упакованных и более крупных кристаллов, чем гетит, и имеет меньшую площадь поверхности. Адсорбция соединений As(V), As(III), MMA и DMA гематитом была примерно вдвое меньше, чем гетитом [37]. В работах [222, 253, 273] также сообщается о более низких концентрациях As(V) и As(III) при адсорбции на гематите.

5.2. Оксиды алюминия

Многие исследователи находили значимую связь между содержанием оксидов и гидроксидов алюминия и As в почвах и породах [22, 106, 112]. Ион Al(III) имеет такой же заряд и почти идентичный радиус, как ион Fe(III), и в результате обычные фазы гидроксида Al структурно подобны гидроксидам Fe. Оксиды и гидроксиды Al также имеют значительную адсорбционную способность для As, и их pH-зависимые изотермы адсорбции подобны таковым для оксидов и гидроксидов Fe [230].

Адсорбцию As поверхностями оксида алюминия можно частично объяснить на основе распределения заряда. Точка нулевого заряда для множества оксидов алюминия близка к pH 6 (см. рис. 5.1) [210]. Следовательно, в кислой почве (pH < 6) поверхности оксида Al несут суммарный положительный заряд, а в околонейтральных и щелочных почвах (pH > 6) – суммарный отрицательный заряд. По-видимому, подобно поверхности оксида

железа, на поверхностях оксида алюминия As может участвовать в процессах специфической адсорбции или хемосорбции. Исходя из вышеизложенного, можно предположить, что поверхности оксида алюминия могут участвовать в адсорбции / хемосорбции As в кислых почвах, но играют ограниченную роль в околонейтральных или щелочных почвах.

В многочисленных экспериментах до pH ≈7 арсенат, As(V), и его метилированные формы, $CH_3AsO(OH)_2^0$ и $(CH_3)_2AsOOH^0$, сильно адсорбировались аморфным $Al(OH)_3$, кристаллическим $Al(OH)_3$ (гиббсит), α-Al_2O_3 и γ-Al_2O_3. При более высоких значениях pH адсорбция значительно снижалась [21, 47, 97, 106, 273]. Адсорбция арсенита, As(III), увеличивалась до максимума при pH 8, а затем уменьшалась при более высоких значениях pH [95, 230]. Во всех этих исследованиях адсорбция разновидностей As увеличивалась с ростом исходной водной концентрации, пока участки не насыщались.

Степень окристаллизованности оксидов и гидроксидов алюминия также важна для адсорбции As. При сопоставимых экспериментальных условиях аморфный $Al(OH)_3$ адсорбировал больше As(V) на грамм основы, чем кристаллический γ-Al_2O_3 и гиббсит – кристаллический $Al(OH)_3$ [21, 22, 106].

Экспериментов, которые сравнивали адсорбцию As минералами, содержащими Fe и Al с подобными структурами, немного. Сообщалось о несколько большей адсорбции As(V) на грамм основы гидроксидом Fe, чем гидроксидом Al, при pH 5–8. О площадях поверхности в этих экспериментах не сообщалось [230].

5.3. Оксиды марганца

Оксиды марганца в природных системах часто представляют собой сложные минералы, характеризующиеся слабой окристаллизованностью и смешанным состоянием окисления. Они служат акцепторами электронов при окислении As(III) до As(V) и могут также адсорбировать As. Прямое подтверждение адсорбции As оксидами Mn получали в лабораторных экспериментах на чистых минеральных фазах [230].

Поверхности оксида марганца имеют нулевой заряд при pH ≈2, а в почвах с pH > 5 несут суммарный отрицательный поверхностный заряд (см. рис. 5.1) [210] и поэтому, видимо, играют ограниченную роль в адсорбции As в таких почвах. Однако на поверхностях оксида Mn может происходить обмен лиганда или хемосорбция оксианионов As.

Группа бернессита – это самые обычные, наиболее распространенные оксиды Mn, сформировавшиеся в ходе процессов выветривания. Эти оксиды имеют низкую ТНЗ, что обусловливает суммарный отрицательный заряд поверхности при обычных для подземных вод значениях pH. В экспериментах адсорбция арсената синтетическим бернесситом (ТНЗ около 2,8) была незначительной [178, 180, 215]. При значениях pH 4–7 отрицательно

заряженные разновидности $H_2AsO_4^-$, очевидно, не могли преодолеть барьер энергии, необходимой для замещения функциональной группы с отрицательно заряженной поверхности бернессита. Однако As(III) при pH 7 хорошо адсорбировался бернесситом (164 мкмоль $г^{-1}$ MnO_2); вероятно, нейтральный заряд на $H_3AsO_3^0$ обеспечивал более низкий энергетический барьер для обмена с поверхностными функциональными группами [180]. В [44] сообщается об адсорбции As(III) манганитом (ТНЗ = 6,2), примерно на 30% большей при pH 4,0, чем при pH 6,3. В противоположность этому наблюдению адсорбция As(III) оксидами Fe и Al увеличивается между pH 4,0 и 6,3.

Другие разновидности оксидов марганца – криптомелан (ТНЗ = 2,9) и пиролюзит (ТНЗ = 6,4) – адсорбируют и As(III), и As(V). Различия в степени окристаллизованности между этими двумя минералами дали значимый эффект при адсорбции мышьяка. Криптомелан с большей площадью поверхности (34,6 $гм^2$ $кг^{-1}$) адсорбировал 637 мкмоль $г^{-1}$ MnO_2, пиролюзит с площадью поверхности 0,8 $гм^2$ $кг^{-1}$ адсорбировал только 32 мкмоль $г^{-1}$ пиролюзита [180].

5.4. Оксиды кремния, глинистые минералы

ТНЗ оксидов кремния составляет около pH 2. В результате они имеют суммарный отрицательный заряд при значениях pH, обычных для природных вод, и не являются хорошими адсорбентами для анионов [232]. При pH > 3 адсорбция As(V) кварцем была незначительной [273]. Миграция As(V) через колонку очищенного кварцевого песка дала минимальную адсорбцию [50]. Полный проскок As(V) произошел при поровом объеме 1,5, против ожидаемого 1,0 для нереактивного растворенного вещества.

Алюмосиликатные глинистые минералы состоят из чередующихся слоев оксидов кремния и, чаще всего, оксидов алюминия. На глинистых минералах существует несколько различных типов участков, которые потенциально могут адсорбировать ионы. По аналогии с аморфным кремнеземом и кварцем, OH-группы слоистого силиката имеют отрицательный заряд выше pH 2 и вряд ли реагируют с мышьяком. Считается, что только OH-группы, ассоциированные с ионами алюминия, расположенными на ребрах частиц глины, являются акцепторами протонов и способны связывать анионные разновидности мышьяка [54]. Иными словами, те же геохимические свойства, которые определяют адсорбцию As минералами, содержащими оксиды Al, важны и для глинистых минералов: специфический pH, концентрация и состав форм As и концентрация адсорбционных участков. Отмечен широкий диапазон pH изоэлектрической точки для глин – 4–8, среднее значение около 5,5 [210]. Адсорбция As может наблюдаться и в кислых почвах, где присутствуют положительно заряженные частицы глины.

Адсорбцию мышьяка на глинистых минералах изучали в [134]. В исследовании были использованы различные типы глин из нескольких штатов США. Это 1 : 1 слоистые глины – галлуазит, осадочный М-каолинит, выветренный ЕРК-каолинит; 2 : 1 слоистые глины – иллит и иллит / монтмориллонит; 2 : 1 : 1 слоистые глины – хлорит.

В целом, глинистые минералы показали меньшую адсорбцию As(III), чем As(V), и на адсорбцию влиял pH. Галлуазит и хлорит адсорбировали мышьяк (V) в 25–30 раз сильнее, чем другие глинистые минералы. Галлуазит адсорбировал намного больше As(V). Поэтому можно предположить, что при высоких нагрузках арсената будет происходить его осаждение, приводящее к формированию межслоя гидрокси-арсената, который может быть важнее для адсорбции As(V), чем поверхностные гидроксильные группы. М-каолинит, ЕРК-каолинит, иллит и иллит / монтмориллонит адсорбировали умеренные количества As(V), и главную роль в адсорбции мышьяка могли играть внешние гидроксильные группы на ребрах частиц этих глинистых минералов. Хлорит адсорбировал больше As(V), чем другие глины. Хлорит богат железом и содержит межслой гидроксида. И то и другое могло внести вклад в реакцию адсорбции с мышьяком [134].

На десорбцию As(III) и As(V) из глинистых минералов влиял процесс выдерживания. С увеличением времени выдержки десорбция As(III) и As(V) снижалась. Предположили, что меньшая экстрагируемость мышьяка может быть обусловлена следующими причинами: 1) мышьяк, первоначально адсорбированный поверхностями глины, мог диффундировать во внутренние поры агрегатов глины; 2) дегидратация удержанного глинами мышьяка могла привести к усилению связи As(III) или As(V) с глинами. На поверхностях глины происходило окисление As(III) до As(V), тогда как восстановление As(V) до As(III) не зафиксировано ни в одном из экспериментов. На окисление As(III) влиял процесс выдерживания. Механизм этого влияния неясен, однако могли играть роль примеси, ассоциированные с глинами [134].

Результаты экспериментов, оценивающих адсорбцию As различными глинистыми минералами, имеют много общего. Во всех случаях адсорбция на грамм твердой фазы и для As(III), и для As(V) увеличивалась с исходной концентрацией As в растворе. Максимальная адсорбция As(V) каолинитом, монтмориллонитом, иллитом, галлуазитом и хлоритом имела место при значениях pH ≈7 и уменьшалась с дальнейшим повышением pH [77, 84, 134, 143] (см. далее рис. 7.5а,б на с. 80). Адсорбция As(III) этими же глинистыми минералами была минимальной при низком pH и увеличивалась с ростом pH. При pH < 7 As(V) адсорбировался в большей степени, чем As(III), на всех глинистых минералах. При более высоких значениях pH адсорбция As(V) и As(III) была более сопоставима и в некоторых случаях адсорбция As(III) превышала As(V) [77, 134].

Сообщали о значимой корреляции между содержанием глины и As в поверхностном слое почвы. Такая связь может быть обусловлена

pH-зависимым положительным зарядом на поверхностях глины. Однако из-за оксианионных форм ионов мышьяка в почвенном растворе и конкуренции с фосфатом адсорбция As на поверхностях глины может быть незначительной [112, 191, 194, 210].

Авторы всех проведенных исследований отмечали влияние кислородных соединений железа в составе глинистых фракций, т. е. поглощение мышьяка связывали с содержанием оксидных и гидроксидных форм железа. В исследованиях с применением авторадиографических методов частицы каолина и иллита, которые имели чистые поверхности и низкое содержание оксида железа, не показали никакого поглощения As(V) [66].

5.5. Карбонатные минералы, известковые почвы

Карбонатные минералы неустойчивы в кислых почвах [135], но могут играть важную роль в процессе поглощения мышьяка в щелочных, а особенно в известковых почвах. Исследование форм As в загрязненных почвах показало, что в известковых почвах после истощения реактивного железа доминирующие формы мышьяка определялись уровнем реактивного кальция. ТНЗ карбонатов кальция варьирует между pH 7 и 10 и зависит от типа минерала, степени окристаллизованности, гидратации, примесей, pH почвы и т. д. Это означает, что в почвах с pH < 9 поверхности карбоната имеют положительный заряд и таким образом играют важную роль в адсорбции As щелочными почвами [210].

В экспериментах удаление карбонатов существенно не изменяло удельную площадь поверхности почвы, позволяя предположить, что они присутствовали как покрытия на почвенных минералах. Считается, что за адсорбцию As в почвах поверхностями карбонатов отвечают обмен лиганда или хемосорбция [38, 84].

Сорбцию арсената и арсенита изучали на фракции < 2 мм поверхностного образца (0–7,6 см), принадлежавшего серии почв Imperial: тонкая, глинистая, известковая [84]. В минералогии почв этой серии преобладают монтмориллонит и каолинит, а содержание свободных оксидов низкое. Поэтому авторы [84] предположили, что ниже pH 9 за сорбцию арсената почвой ответственны эти два глинистых минерала, а выше pH 9 – карбонаты (рис. 5.4).

В работе [38] нашли значимую корреляцию между удерживанием As и эквивалентом карбоната кальция в отложениях.

Вопреки вышеупомянутым результатам авторы [194] отметили, что содержание извести не коррелировало с адсорбцией As.

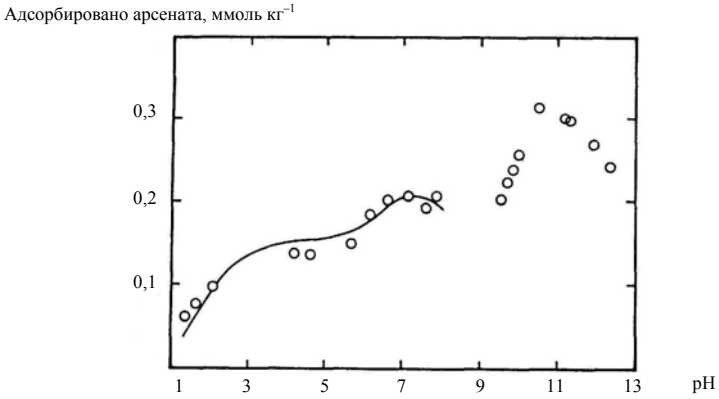

Рис. 5.4. Сорбция арсената глинистой почвой Imperial [84]:

$[As_{общ.}] = 20$ ммоль м$^{-3}$; кружки представляют точки экспериментальных данных; линия – результаты моделирования.

5.6. Роль органического вещества и биогенных частиц

Органические молекулы в почвенных растворах обычно несут суммарный отрицательный заряд, и из-за сходства природы зарядов на органических молекулах и на химических формах мышьяка As демонстрировал ограниченное сродство к органическому веществу в почве [194]. Возможно, в пределах почвенных организмов As может связываться с органическими молекулами и выделяться в почвенный раствор при разложении тканей. В водной среде соединения As восстанавливаются и метилируются анаэробными бактериями.

Во многих исследованиях показано, что в почвенных растворах органические соединения мышьяка в конечном счете преобразуются в метиларсоновую кислоту. Однако систематической полевой информации о присутствии и устойчивости органических комплексов As в почвенных растворах очень мало. Принято считать, что в почвенных растворах такие комплексы составляют незначительную долю общего растворенного мышьяка и, следовательно, для всех практических целей их можно игнорировать [210].

С другой стороны, органические соединения типа гумусовой кислоты (ГК) могут адсорбироваться твердыми фазами водоносного горизонта или присутствовать в нем в результате накопления осадков. Эти соединения содержат поверхностные функциональные группы, которые могут адсорбировать ионы из раствора. Показано [245, 249], что адсорбция As гумусовыми кислотами зависела от pH, состава форм As и состава ГК. Адсорбция

As(V) была несколько больше, чем As(III). Однако влияние pH варьировало с составом гумусовых кислот. Адсорбция арсената ГК с более высокой зольностью и содержанием кальция была максимальной при pH 6, тогда как адсорбция As(III) была максимальной при pH 8,5. Для ГК с более низкими зольностью и содержанием кальция и As(V), и As(III) показали широкие адсорбционные максимумы между pH 5,5 и 7,5.

5.7. Поглощение природными материалами

Большинство исследований адсорбции As природными материалами проводилось на почвах и озерных отложениях [12, 67, 144]. Поверхности частиц почвы и озерных отложений обычно содержат смеси различных оксидов и глинистых минералов, которые могут быть подобны найденным на твердых фазах водоносного горизонта, хотя содержание органического углерода в почвах и озерных отложениях обычно выше. Чтобы качественно идентифицировать минеральные фазы, связанные с адсорбцией мышьяка, использовали методы химической экстракции. В целом, адсорбция соединений As(III), As(V), MAA и DMAA положительно коррелировала с содержанием в почве оксидов Fe и Al и глинистых минералов [66, 136, 211, 262].

Для проверки способности природных поглотителей регулировать концентрации As в подземных водах Carrillo и J. I. Drever провели сравнительное изучение адсорбции мышьяка породами водоносного горизонта в районе горных работ San Antonio-El Triunfo (SA-ET) [41]. Материал водоносного горизонта представлял собой минералогический комплекс, состоящий из *кварца, полевого шпата, кальцита, хлорита, иллита и магнетита / гематита*. Общее содержание железа (Fe_2O_3) в тонкой фракции ≈12% вес, тогда как в грубой фракции Fe_2O_3 составлял < 10% вес.

В экспериментах использовали три гранулометрических фракции: грубая 0,15–0,25 мм, тонкая < 0,15 мм и цельный материал – смесь грубой и тонкой фракций. Грубый материал состоял главным образом из кварца, полевого шпата и фрагментов вулканической породы (гранодиорит-тоналит), тонкий материал – из кварца, полевого шпата, кальцита, иллита, хлорита и гематита / магнетита.

Характер графиков в целом соответствовал адсорбции аниона (более сильная при низком pH и более слабая при высоком pH). Наибольшая адсорбция получена для тонкого материала, где содержание Fe_2O_3 выше по сравнению с грубым (рис. 5.5а). Значительная адсорбция (≈40%) даже при pH 10, вероятно, обусловлена самым большим в этих экспериментах отношением «твердая фаза / раствор» (концентрация общего железа, $[Fe_{общ.}]$ = 0,01 моль $л^{-1}$). Более типичная форма кривых адсорбции общего As наблюдалась во втором эксперименте (рис. 5.5б, в). Здесь брали такое же количество общего Fe в твердой фазе (0,01 моль $л^{-1}$), как в первой серии, но в качестве фонового раствора использовали $NaNO_3$ вместо $NaHCO_3$.

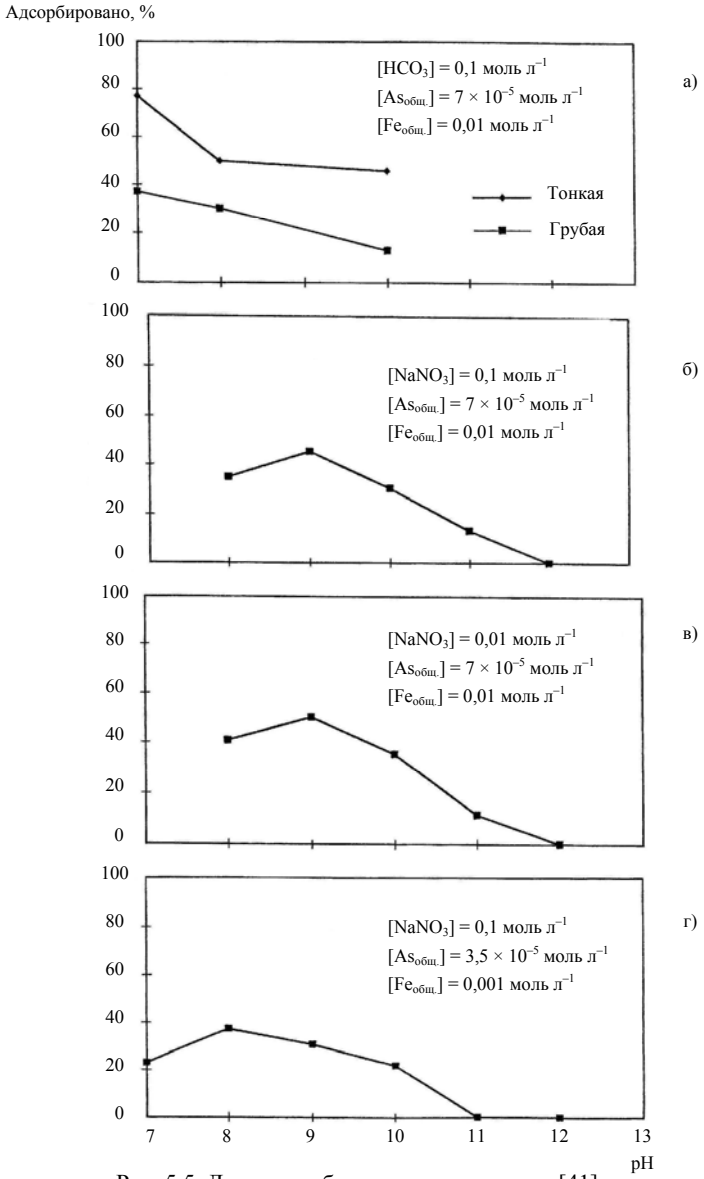

Рис. 5.5. Доля адсорбированного мышьяка [41]:

а) первый эксперимент с двумя фракциями (грубая и тонкая); б) и в) второй эксперимент с цельным материалом водоносного горизонта, но различными концентрациями фонового раствора; г) третий эксперимент.

Наибольшая доля адсорбции составила около 50%. Невысокая степень адсорбции, вероятно, обусловлена присутствием в растворе арсенита помимо арсената. Показано, что при подобных условиях арсенит меньше адсорбировался поверхностями гидроксидов железа, чем арсенат [64]. Кривая адсорбции для третьего эксперимента при большем отношении $[As_{общ.}] / [Fe_{общ.}]$ имеет правильную форму (рис. 5.5г), но максимальная адсорбция опять довольно низкая (< 40%), что также позволяет предположить присутствие в растворе арсенита. Для всех экспериментов адсорбция была максимальной при pH 7–9 и снижалась при высоком pH (10–12) [41].

6. ОБЩИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АДСОРБЦИИ

6.1. Механизмы адсорбции

Потенциально самыми важными накопителями мышьяка являются оксиды железа, алюминия и марганца из-за их высокой адсорбционной способности, широкой распространенности и склонности покрывать коллоидными частицами другие поверхности в отложениях водоносного горизонта. Адсорбционные свойства оксидов обусловлены присутствием поверхностных функциональных групп: $–OH_2^+$, –OH и $–O^–$. В водных растворах ионы металлов заполняют свои координатные оболочки OH-группами поверхности оксида (рис. 6.1). В зависимости от pH OH-группы могут связывать или высвобождать H^+, что приводит к развитию поверхностного заряда [107, 227].

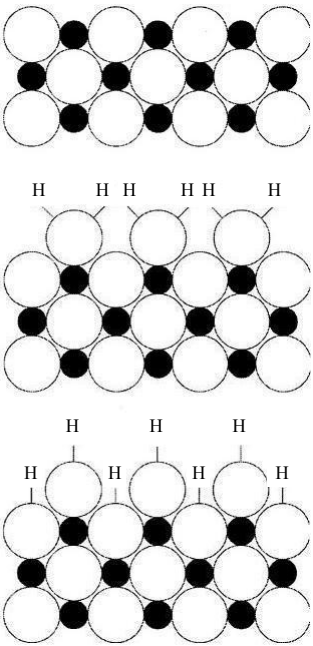

Рис. 6.1. Разрез поверхностного слоя оксида металла [230]:

Сплошные кружки – ионы металла, полые кружки – ионы оксида; а) поверхностные ионы координационно не насыщены; б) в присутствии воды поверхностные ионы металла могут координировать молекулы H_2O; в) формирование гидроксилированной поверхности.

Известны два общепризнанных механизма адсорбции растворенных форм металлов твердой поверхностью [6, 89]:

1) поверхностное комплексообразование внешней сферы, или неспецифическая адсорбция, которая включает электростатическое притяжение между заряженной поверхностью и противоположно заряженным ионом в растворе; адсорбированный ион расположен на некотором расстоянии от поверхности минерала;

2) комплексообразование внутренней сферы, которое еще называют специфической адсорбцией, включает формирование координатного комплекса с поверхностью минерала (рис. 6.2).

Труднее разрушить связи комплекса внутренней сферы, чем внешней, и поэтому в первом случае адсорбция ионов сильнее.

На основе изменений ТНЗ адсорбирующей твердой фазы был сделан вывод о формировании поверхностного комплекса внутренней сферы для мышьяка (специфическая адсорбция). При значениях pH ниже ТНЗ суммарный поверхностный заряд положителен из-за адсорбции избыточного H^+,

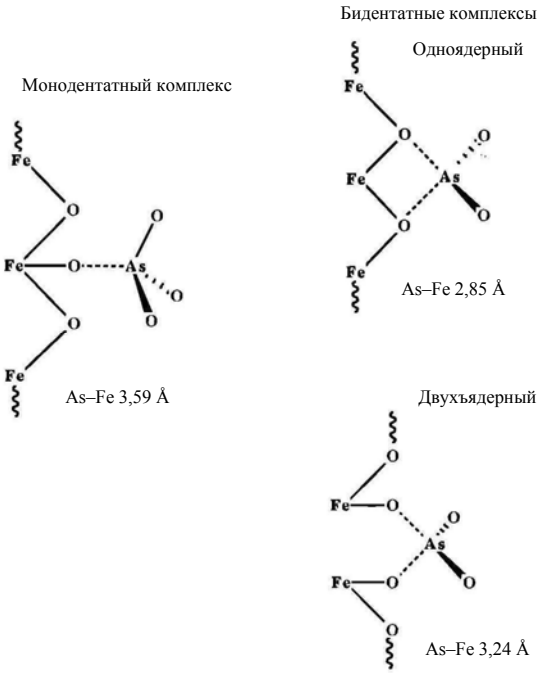

Рис. 6.2. Схематичная иллюстрация поверхностной структуры As(V) на гетите, основанная на локальном координационном окружении, определенном с помощью EXAFS-спектроскопии [70]

а при pH выше ТНЗ – отрицателен из-за десорбции H^+. Показано, что формирование поверхностных комплексов внутренней сферы для анионов увеличивает отрицательный заряд твердых поверхностей, таким образом снижая ТНЗ до меньших значений pH, например, как показано для фосфата на рис. 6.3. Когда такие лиганды адсорбируются, это приводит к увеличению суммарного отрицательного поверхностного заряда из-за уменьшения ТНЗ [167].

Величина сдвига ТНЗ зависит от иона и его концентрации, а также от поверхности твердой фазы. Установлено, что адсорбция обеих разновидностей As(III) и As(V) снижает ТНЗ различных оксидов, включая гетит, ферригидрит, гиббсит и аморфный $Al(OH)_3$ [22, 107, 114, 142]. Величина снижения зависит от концентрации мышьяка. Например, при увеличении концентрации As(V) от $5{,}0 \times 10^{-5}$ до $2{,}0 \times 10^{-4}$ моль $л^{-1}$ ТНЗ для ферригидрита снижается от 8 без добавления арсената до 5,8; 4,3 и ≈2,0 при исходной концентрации As(V) $5{,}0 \times 10^{-5}$; $1{,}0 \times 10^{-4}$ и $2{,}0 \times 10^{-4}$ моль $л^{-1}$, соответственно (рис. 6.4). Сдвиг ТНЗ поверхности поглотителя подтверждает образование специфического поверхностного комплекса мышьяка.

Используя расширенную тонкоструктурную рентгеновскую абсорбционную спектроскопию (EXAFS), в [263] определили геометрию As(V), адсорбированного ферригидритом и гетитом, и подтвердили формирование двухъядерных и, в меньшей степени, монодентатных поверхностных комплексов внутренней сферы. В [145] с помощью EXAFS показали, что на гетите As(III) также формирует поверхностные комплексы внутренней сферы. Полный обзор структур молекулярного масштаба и химии As, адсорбированного кристаллическими и рентгено-аморфными оксидами металлов, представлен в [74].

Спектроскопические изучения адсорбции мышьяка методами комбинационного рассеяния и инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием (FTIR) указали на поверхностные комплексы внутренней сферы: для арсената – на аморфных оксидах железа и алюминия, для арсенита – на аморфном оксиде железа. Поверхностные комплексы внешней сферы были характерны для арсенита на аморфном оксиде алюминия [86].

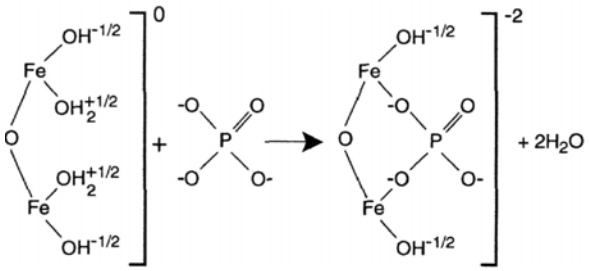

Рис. 6.3. Влияние специфической адсорбции лиганда фосфата на величину заряда поверхности оксида железа с переменным зарядом [167]

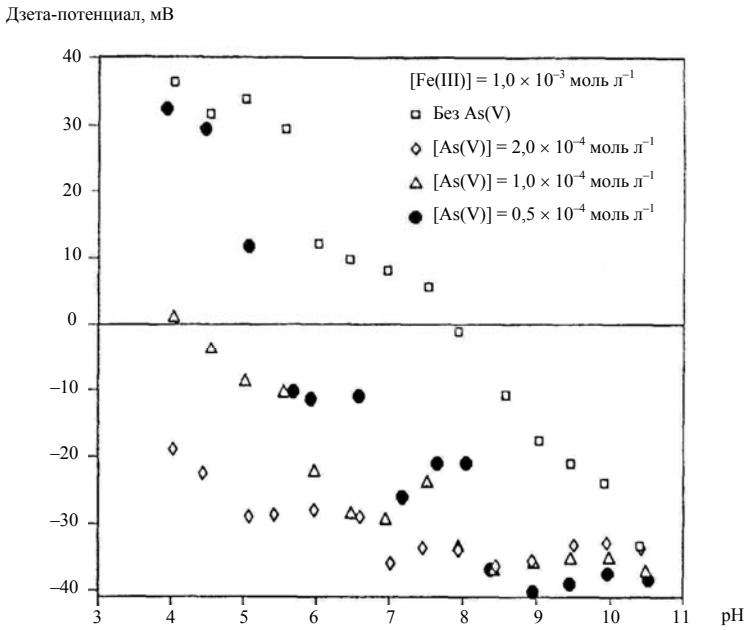

Рис. 6.4. Электрокинетический потенциал гидроксида железа [111]

Многие исследования [70, 89, 92, 263] показали, что арсенат образует с поглотителем комплексы внутренней сферы (бидентатные или монодентатные) посредством обмена с лигандами поверхностных функциональных групп OH и OH_2 (см. рис. 6.2). Для такого типа адсорбции требуется не полностью диссоциированная кислота (т. е. $H_2ASO_4^-$), чтобы предоставить протон для комплексообразования с поверхностной OH-группой, формируя H_2O и обеспечивая место для аниона [107]. Эти реакции можно описать несколькими способами, например:

$$>SOH + H_3AsO_4^0 = >SH_2AsO_4^0 + H_2O\ ,$$

$$>SOH + H_2AsO_4^- = >SHAsO_4^- + H_2O\ ,$$

$$>SOH + HAsO_4^{2-} = >SAsO_4^{2-} + H_2O\ ,$$

$$>SOH + H_2AsO_3^0 = >SH_2AsO_3^0 + H_2O\ ,$$

$$>SOH + H_2AsO_3^- = >SHAsO_3^- + H_2O\ ,$$

$$>SOH + H_2AsO_3^{2-} = >SAsO_3^{2-} + H_2O ,$$

где >*S*OH представляет структурный атом металла и ассоциированную поверхностную функциональную OH-группу; $>SH_2AsO_4^0$ и т. д. – комплексы «поверхность – мышьяк» [64].

Энергия, необходимая для диссоциации слабой кислоты на поверхности оксида, варьирует с pH. Следовательно, и адсорбированное количество варьирует с pH. Например, константа диссоциации для реакции

$$H_3AsO_3^0 = H_2AsO_3^- + H^+ ,$$

pK_1 = 9,2 [43]. Поэтому при pH 9,2 свободная энергия, требуемая для диссоциации $H_3AsO_3^0$, минимальна, и адсорбция должна быть максимальной.

Сочетание макроскопических и спектроскопических исследований также показало, что на поверхности раздела «оксид алюминия – вода» As(V) формирует преимущественно внутрисферные бидентатные двухъядерные комплексы независимо от pH, ионной силы и времени контакта фаз [28, 29].

6.2. Окислительно-восстановительные процессы и механизмы поглощения мышьяка

Сопряженные реакции адсорбции и окислительно-восстановительной трансформации на поверхности раздела «твердая фаза – жидкость» могут быть критическими для количества и скорости выщелачивания As в почвах и отложениях. Определяющую роль в окислительно-восстановительных трансформациях часто играют поверхности минералов. Поверхности могут или катализировать окислительно-восстановительную реакцию, или выступать в роли окислителя [236]. Как показали результаты многих исследований [146, 177, 179], оксиды Mn(IV) были эффективными окислителями при преобразовании As(III) до As(V) в почвах и пресноводных озерных отложениях. В отличие от оксидов железа оксиды марганца способны окислять As(III) в природных водах в широком диапазоне pH [143, 215].

В отсутствие марганца на поверхности раздела «водная фаза – гетит» адсорбционное и окислительно-восстановительное преобразование мышьяка могло включать следующие четыре процесса (рис. 6.5): 1) адсорбция и десорбция As(III) гетитом, 2) окислительно-восстановительное преобразование между As(III) и As(V) в растворе, 3) адсорбция и десорбция As(V) гетитом и 4) окислительно-восстановительное преобразование между As(III) и As(V) на гетите. Добавление бернессита нарушает равновесие отношения As(III) к As(V) в растворе. В результате больше As(III) будет десорбировано с поверхности гетита, окислено бернесситом в растворе и затем повторно адсорбировано как As(V). В итоге, почти весь адсорбированный As(III) будет замещен на As(V), а значит, произойдет эффективное снижение

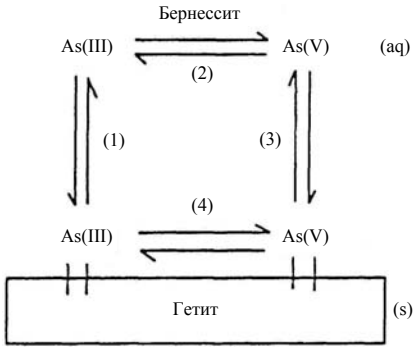

Рис. 6.5. Схематическое описание реакций мышьяка на поверхности раздела «водная фаза – гетит» [235]

концентрации As в почвенных растворах и грунтовых водах [235]. Высокие значения pH способствуют окислению As(III) до As(V) кислородом, а низкие – окислению As(III) оксидами Fe и Mn в растворе:

$$O_2 + 4OH^- + 2H_2AsO^{3-} = 2AsO_4^{3-} + 2H_2O, \qquad E° = 1{,}18В;$$

$$2Fe(OH)_3 + H_3AsO_3 + 4H^+ = 2Fe^{2+} + H_3AsO_4 + 5H_2O, \qquad E° = 0{,}40В;$$

$$MnO_2 + H_3AsO_3 + 2H^+ = H_3AsO_4 + H_2O + Mn^{2+}, \qquad E° = 0{,}62В.$$

При окислении Mn(II) кислородом поверхность гидроксида железа может действовать как катализатор [236]. Mn(II), образованный в окислительно-восстановительных реакциях в растворе с бернесситом, может адсорбироваться на гетите, а затем окисляться кислородом до Mn(III) или Mn(IV). Свежесформированный на поверхности гетита оксид Mn(III) / Mn(IV) может непосредственно окислять адсорбированный As(III).

Гетерогенное окисление As(III) будет увеличиваться с ростом количества оксидов Mn в почве. Однако, поскольку As(V) склонен формировать на поверхности минеральных оксидов металлов сильные внутрисферные комплексы, будет затруднен возврат As(V) из почв с тонкой структурой, обладающих большей общей адсорбционной способностью [146].

В целом, гидроксиды железа и марганца могут существенно влиять на концентрации As в неглубоких горизонтах подземных вод, окклюдируя As(V) в минеральном осадке [235].

6.3. Изотермы адсорбции

Обычный путь при изучении адсорбционных явлений – определить возможность подгонки данных реакции к изотерме Ленгмюра или Фрейндлиха (см. раздел 1). Использование изотермы Ленгмюра базируется на трех

предположениях: 1) существует постоянная энергия адсорбции, которая не зависит от поверхностного охвата (гомогенная поверхность); 2) адсорбция происходит на специфических участках без взаимодействия между молекулами адсорбата; 3) возможный максимум адсорбции – это заполненный мономолекулярный слой. Когда изотерма Ленгмюра не соответствует имеющимся данным, часто используют уравнение Фрейндлиха, которое лучше описывает поведение слабоокристаллизованных или аморфных адсорбентов с практически непрерывным распределением поверхностных участков по энергии адсорбции (неоднородная поверхность) [3].

Изотермы адсорбции мышьяка могут быть различными, что зависит как от природы поглотителя, так и от других факторов [18, 206]. Например, в экспериментах [206] адсорбция мышьяка глиной соответствовала уравнению Фрейндлиха (1.2) и на начальном участке показала очень высокое сродство: график почти вертикален, что соответствует H-типу кривой согласно системе классификации Джайлса [1] (рис. 6.6, табл. 6.1).

Изотермы адсорбции As(V) песком (кварц, полевые шпаты) показали различное ленгмюровское поведение в отсутствие и в присутствии ионов PO_4^{3-} (рис. 6.7) [50]. Данные наблюдений моделировали наилучшей подгонкой к изотерме Ленгмюра (методом нелинейной регрессии), что дало максимальную плотность участков (Q_{max}) для As(V) – 7, 112 и 168 мкмоль кг$^{-1}$

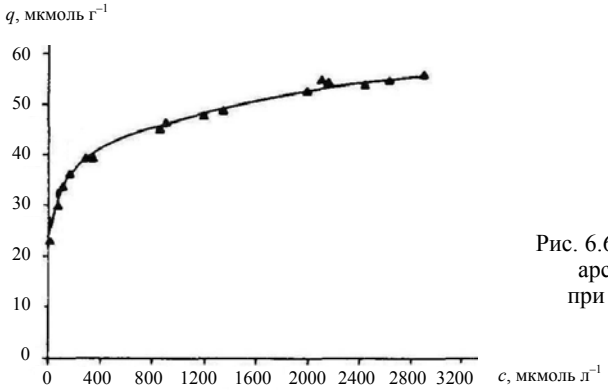

Рис. 6.6. Изотермы адсорбции арсената глиной Cecil при pH 4,5 и 298K [206]

Таблица 6.1

Константы изотермы Фрейндлиха, описывающей адсорбцию As глиной при pH 4,5 и 298K [206]

K_F	$1/n$	R^2	N
16,687	0,150	0,990	18

K_F и $1/n$ – параметры уравнения Фрейндлиха, N – число наблюдений.

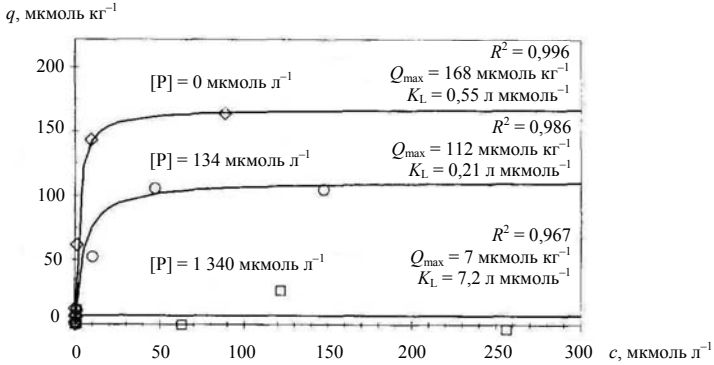

Рис. 6.7. Изотермы адсорбции арсената (AsO_4^{3-}) в отсутствие и в присутствии фосфата (PO_4^{3-}) [50]:

Отношение «твердая фаза / раствор» 1 : 1; диапазон pH 4–4,6; фоновый раствор KCl, I = 0,01 моль л$^{-1}$. Сплошные линии – наилучшая подгонка изотермы Ленгмюра.

поглотителя в присутствии PO_4^{3-} с исходными концентрациями 0, 134 и 1340 мкмоль л$^{-1}$ (молярные отношения 0, 1 : 1, 10 : 1), соответственно. Присутствие фосфата в отношении P / As 1 : 1 привело к уменьшению максимальной адсорбционной плотности для мышьяка, AsO_4^{3-}, на 33% по сравнению с нулевой обработкой фосфором. При отношении P / As 10 : 1 максимум адсорбции AsO_4^{3-} уменьшился на 96%. Влияние конкуренции PO_4^{3-} на адсорбцию AsO_4^{3-} песком (рис. 6.7) согласуется с конкуренцией AsO_4^{3-} / PO_4^{3-}, которую наблюдали другие авторы [83, 106].

В работе J. Alvarez-Benedi и др. [18] изучали адсорбцию мышьяка тремя почвами: 1) *супесь* (иллит, каолинит), 2) *песчаный жирный суглинок* (иллит, каолинит), 3) *глина* (иллит, вермикулит). Результаты адсорбции подгоняли линейной изотермой и изотермой типа Фрейндлиха – уравнения 6.1 и 6.2 соответственно.

$$q = q_0 + Kc \tag{6.1}$$

$$q = q_0 + K_F\, c^{1/n}, \tag{6.2}$$

где q – это количество элемента, сорбированного на единицу массы адсорбента; c – равновесная концентрация в растворе; q_0, K, K_F, $1/n$ – константы.

Результаты представлены на рис. 6.8 и в табл. 6.2.

Линейная изотерма дала хорошую подгонку при высоких уровнях As(V) (> 100 мкг кг$^{-1}$ раствора) после сдвига в области очень низких (трудно определяемых) концентраций на величину q_0. Значение q_0 получено по результатам независимой экстракции необработанных почв. Использование изотермы Фрейндлиха не увеличило наклон. Принимая во внимание эти

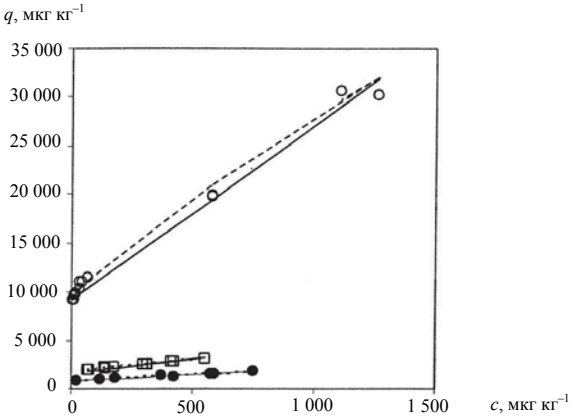

Рис. 6.8. Изотермы адсорбции As(V) при 25°С [18]:

Адсорбенты: супесь (●), суглинок (□), глина (○); сплошные линии – линейные изотермы; пунктиры, видимые только для глины, – изотермы Фрейндлиха.

Таблица 6.2

Параметры подгонки данных по адсорбционному равновесию As(V) при 25°С к линейной изотерме и изотерме Фрейндлиха (уравнения 6.1, 6.2) с соответствующими ошибками в пределах 95% доверительного интервала [18]

Почва	K	q_0, мкг кг$^{-1}$	r^2
1. Супесь	1,3 ± 0,2	811,4 ± 3,7	0,9633
2. Суглинок	2,96 ± 0,1	1 627,2 ± 92,5	0,8383
3. Глина	14,5 ± 1,0	9 234,9 ± 0,6	0,9883
Почва	K_F	n	R^2
1. Супесь	4,0 ± 0,2	1,2 ± 0,1	0,9568
2. Суглинок	19,5 ± 0,5	1,5 ± 0,2	0,9865
3. Глина	55,9 ± 3,8	1,2 ± 0,1	0,9838

результаты и считая, что почвы в основном были песчаными, использовали линейные уравнения с q_0, которые лучше описывали сорбцию мышьяка этими почвами.

Для суглинка было также изучено влияние температуры в интервале от 10 до 40ºС на адсорбционное равновесие As(V). Количество адсорбированного мышьяка немного снижалось с ростом температуры; это объяснимо в случае, когда сорбция является экзотермическим процессом. Изо-

термы при 15 и 25ºС практически идентичны, т. е. температура не является критичным параметром при моделировании поведения мышьяка в зоне аэрации (рис. 6.9).

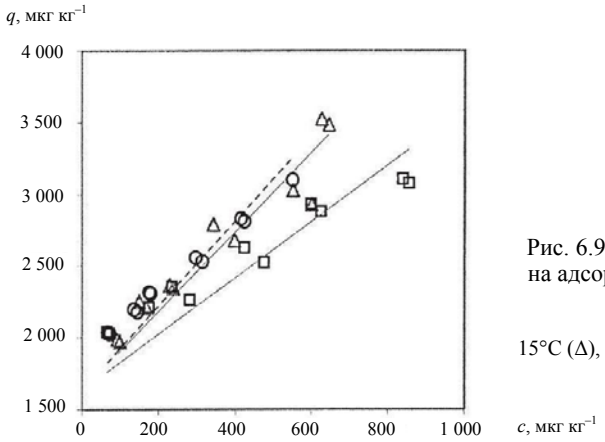

Рис. 6.9. Влияние температуры на адсорбцию As(V) песчаным суглинком [18]:

15°С (Δ), 25°С (○), 40°С (□).

Адсорбцию смешанными почвами, содержащими оксиды железа, также описывали уравнениями Фрейндлиха (1.2) и Генри (1.4). При pH 4,5 As(V) поглощался резко нелинейно с дальнейшим выполаживанием кривой (рис. 6.10). Нелинейное поглощение указывает на снижение адсорбционной способности поглотителя с ростом охвата поверхности. Наилучшая подгонка получена для изотермы Фрейндлиха при значениях параметров K_F = 278 ± 1 л кг$^{-1}$ и $1/n$ = 0,32 ± 0,02. Линейная изотерма дала лучшую подгонку с коэффициентом распределения K_d = 345 ± 33 л кг$^{-1}$ [270].

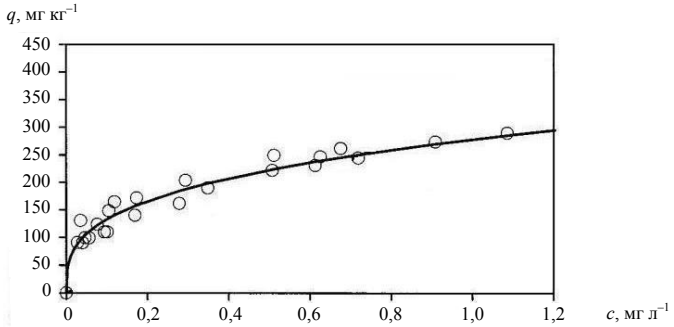

Рис. 6.10. Изотерма Фрейндлиха для адсорбции As(V) смешанными почвами [270]:

pH 4,5; фоновый раствор $NaNO_3$, I = 0,01 моль л$^{-1}$.

В работе M. Pigna и др. [193] указано, что сорбцию мышьяка кристаллическими и слабокристаллическими оксидами (*некристаллический оксид алюминия, гиббсит, ферригидрит и гетит*) описывали уравнением Ленгмюра. Однако форма изотерм сорбции мышьяка на гиббсите, гетите, ферригидрите и $Al(OH)_3$ соответствовала H-типу в классификации Джайлса, т. е. очень высокому сродству на начальном участке кривой: график почти вертикален (рис. 6.11). Поэтому для расчета максимальной сорбционной способности Q_{max} (табл. 6.3) авторы, скорее всего, использовали уравнение Ленгмюра только для более высоких концентраций или включали в него некоторое начальное q_0 аналогично уравнениям 6.1 и 6.2. Сорбционная способность слабоокристаллизованных поглотителей была выше, чем у кристаллических.

В работе N. T. Livesey и P. M. Huang [136] данные по адсорбции As *глинистыми почвами* обрабатывали согласно трансформированному уравнению Ленгмюра (линеаризация по Эди-Хофсти):

$$q = Q_{max} - \frac{q}{K_L c}. \qquad (6.3)$$

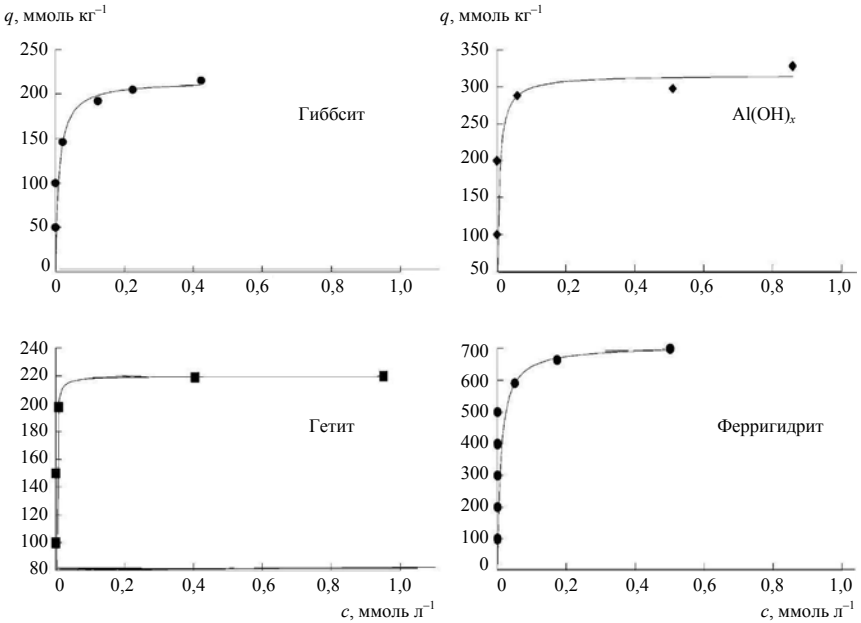

Рис. 6.11. Изотермы сорбции арсената гиббситом, некристаллическим гидроксидом алюминия ($Al(OH)_x$), гетитом и ферригидритом при pH 6,0 и 20°C [193]:

Фоновый раствор KCl, I = 0,05 моль л$^{-1}$; отношение «твердая фаза / раствор» = 5 г л$^{-1}$.

Таблица 6.3

Площадь поверхности, ТНЗ оксидов металлов и максимальная сорбционная способность (Q_{max}), полученные из изотерм сорбции [193]

Оксид металла	Удельная площадь поверхности, $м^2\ г^{-1}$	ТНЗ	Q_{max}, ммоль $кг^{-1}$
Гиббсит	38	8,90	215
$Al(OH)_x$	130	8,50	315
Гетит	40	8,70	220
Ферригидрит	173	7,45	710

Построение графика q от q/c выявляет адсорбционное поведение при очень низких концентрациях. В исследовании [136] при низких концентрациях с увеличением адсорбции As (q) коэффициент распределения (q/c) вначале возрастал до некоторого критического значения, которое варьировало с почвами, а затем тенденция становилась обратной (рис. 6.12). Это означает, что уравнение Ленгмюра неприменимо, по крайней мере до критической точки. Такое аномальное соотношение в диапазоне самых низких равновесных концентраций мышьяка до критической точки приписали конкуренции некоторых анионов из почвы в ходе реакции.

В критической точке изотермы адсорбции возвращались к нормальному поведению, т. е. с дальнейшим ростом q коэффициент распределения, $K_d = q/c$, уменьшался. За критической точкой каждую кривую на рис. 6.12 можно разделить на два прямолинейных компонента и применить уравнение Ленгмюра (6.3), переписав его следующим образом:

$$q = Q_{max}^{\ I} - \frac{q^{I}}{K_L^{\ I} c} + Q_{max}^{\ II} - \frac{q^{II}}{K_L^{\ II} c} \qquad (6.4)$$

где индексы I и II относятся к прямолинейным участкам I (соответствующий более низким адсорбированным количествам As) и II (более высоким).

Максимумы адсорбции As почвами сведены в табл. 6.4. Не найдено никакой связи максимумов адсорбции As с pH и содержанием неорганического углерода (карбонаты), но установлена линейная связь с количеством аммоний-оксалат-экстрагируемого Al и, в меньшей степени, с содержанием глины и аммоний-оксалат-экстрагируемого Fe (табл. 6.5, 6.6). Подобная экстракция характеризует слабокристаллические соединения – гидроксиды Al и гидроксиды Fe, образовавшиеся в результате относительно недавнего выветривания. Алюминий и железо могут быть связаны между собой по механизму гидроксильного мостика. Кроме того, могут присутствовать

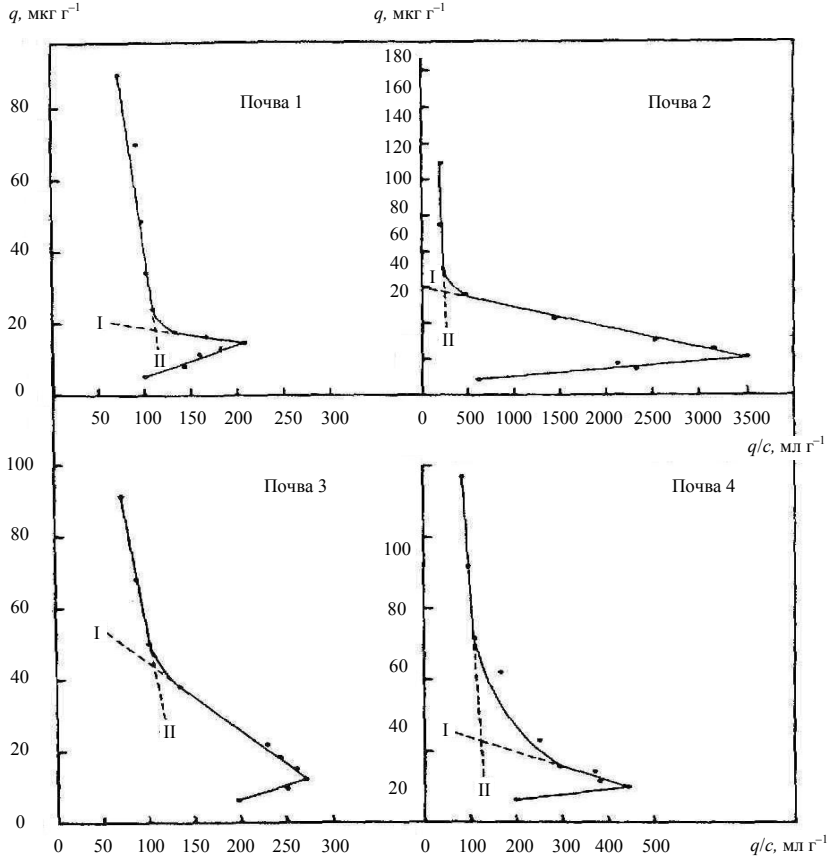

Рис. 6.12. Изотермы адсорбции As почвами по трансформированному уравнению Ленгмюра (6.4) [136]:

I и II – соответствующие линейные участки.

Таблица 6.4

Максимумы адсорбции As почвами, мкг $г^{-1}$ [136]

Почва	Участок I	Участок II	Сумма
1	24	224	248
2	60	275	335
3	66	200	266
4	28	242	270

Таблица 6.5

Общие свойства почв [136]

№	Глинистые минералы [1]	pH[2]	Тонкая глина (< 0,2 мкм), %	Грубая глина (0,2–2 мкм), %	Органический C, %	Неорганический C, %	Оксалат-экстрагируемые, ppm		
							Al	Fe	Si
1	Грубая глина[3]: Кв, Вр, Мт + Нт, Сл, Кл + Гл, Пш Тонкая глина: Мт + Нт, Вр, Кв	7,0	0,3	7,7	2,96	н. о.[4]	540	910	150
2	Грубая глина: Сл, Кв, Кл + Гл, Вр, Хл, Мт + Нт Тонкая глина: Мт + Нт, Сл, Вр, Кл + Гл, Хл	7,0	26,3	15,9	4,98	н. о.	1 110	3 790	560
3	Грубая глина: Кв, Сл, Пш, Хл, Кл + Гл, Мт + Нт, Вр Тонкая глина: Мт + Нт, Сл, Вр, Хл, Кл + Гл	7,5	13,9	9,9	2,03	0,34	680	1 510	350
4	Грубая глина: Сл, Кв, Пш, Хл, Мт + Нт, Кл + Гл, Вр Тонкая глина: Мт + Нт, Сл, Вр, Хл, Кл + Гл	5,9	6,6	8,3	2,49	н. о.	710	2 640	170

[1] Хл – хлорит; Пш – полевой шпат; Кл + Гл – каолинит + галлуазит; Сл – слюда; Мт + Нт – монтмориллонит + нонтронит; Кв – кварц; Вр – вермикулит.
[2] Паста почва : вода.
[3] Минералы перечислены в порядке уменьшения содержания.
[4] н. о. – необнаружимо.

Таблица 6.6

Корреляция максимумов адсорбции арсената с некоторыми свойствами почв [136]

Свойство почвы	r^2
Оксалат-экстрагированный Al, ppm	0,997
Оксалат-экстрагированное Fe, ppm	0,850
Глина, %	0,901
pH	0,002
Неорганический C, %	0,058

их полуторные оксиды в виде дискретных коллоидных осаждений, покрытий на плоских поверхностях и ребрах кристаллитов глинистых минералов, комплексов с рядом неорганических лигандов, низкомолекулярных органических кислот и функциональных групп гумусового вещества почв [136]. Данные табл. 6.6 показывают, что эти слабоупорядоченные соединения Al и Fe, и особенно компоненты с Al, тесно связаны с адсорбцией As почвами. Кроме того, положительные заряды поверхностей выставленных ребер кристаллов слюд, вермикулитов, смектитов, хлоритов и каолинитов, присутствующих в глинистых фракциях почв (табл. 6.5), могут также вносить вклад в адсорбцию As почвами.

Преимущество подхода с использованием изотермы заключается в том, что она строится для образца «цельной породы», который содержит по крайней мере некоторое существенное подмножество минеральных неоднородностей, присутствующих в представительном объеме породы в полевом масштабе. Однако один из принципов этого подхода состоит в том, что изотермы действительны только для постоянного pH или, альтернативно, что сорбция не зависит от pH. Поскольку сорбция оксианионов As показывает сильную pH-зависимость, применимость уравнений изотерм Фрейндлиха или Ленгмюра проблематична. Один из возможных подходов к использованию стандартных изотерм для представления сорбции оксианионов As – построить серию изотерм, каждая из которых идентифицируется единственным и постоянным pH. В работе D. L. Decker и др. [58] подобным образом представлена сорбция арсенита и арсената образцами отвалов карбонатных золотосодержащих руд: построено pH-зависимое выражение в форме обобщенного уравнения Ленгмюра, предложенного Р. Кереном и др. [119, 120]. С помощью такого уравнение была описана, например, сорбция $B(OH)_3$, $B(OH)_4^-$ и OH^- в предположении, что все эти комплексы конкурируют за одни и те же участки сорбции.

Однако, несмотря на кажущийся успех такого подхода с включением pH-зависимости, авторы [119] заключили, что коэффициенты сорбции для

индивидуальных сорбирующихся разновидностей не имеют никакого физического смысла и используются только как параметры подгонки модели. Поэтому в [58] формулу Керена упростили, введя в уравнение Ленгмюра (1.1) следующее выражение для K_L:

$$K_L = \frac{A_1 + A_2 c_{OH}}{(1 + A_3 c_{OH})(1 + A_4 c_{OH})},$$

где A_1, A_2, A_3, A_4 – константы. Это соотношение можно переписать в терминах pH:

$$c_{OH} = 10^{(pH-14)},$$

$$K_L = \frac{A_1 + A_2 \times 10^{(pH-14)}}{1 + A_3 \times 10^{(pH-14)} + A_4 \times (10^{(pH-14)})^2}. \qquad (6.5)$$

Эту pH-зависимую формулу Керена (6.5) применили к описанию сорбции оксианионов As. Водные реакции гидролиза для арсенита описаны в [171]:

$H_3AsO_3 \leftrightarrow H_2AsO_3 + H^+$, $pK = 9{,}17$;

$H_2AsO_3^- \leftrightarrow HAsO_3^{2-} + H^+$, $pK = 14{,}1$;

$HAsO_3^{2-} \leftrightarrow AsO_3^{3-} + H^+$, $pK = 15$;

где к среде выщелачиваемых отвалов применим только первый шаг депротонирования из-за диапазона pH. Водные реакции комплексообразования для арсената также описаны в [171]:

$H_3AsO_4 \leftrightarrow H_2AsO_4^- + H^+$, $pK = 2{,}3$;

$H_2AsO_4^- \leftrightarrow HAsO_4^{2-} + H^+$, $pK = 6{,}99$;

$HAsO_4^{2-} \leftrightarrow AsO_4^{3-} + H^+$, $pK = 11{,}8$;

где к среде выщелачиваемых отвалов применимы только первые две реакции. Их можно свести к единственной:

$H_3AsO_4 \leftrightarrow HAsO_4^{2-} + 2H^+$, $pK = 9{,}1$.

Поскольку реакции гидролиза и арсената, и арсенита можно описать одной реакцией, включающей два компонента для каждого состояния

окисления, pH-зависимую формулу Керена для изотермы Ленгмюра можно аналогично применить к каждому состоянию окисления, предполагая, что разновидности As конкурируют за одни и те же участки сорбции.

В качестве альтернативы к подходу Керена авторы [58] ввели pH-зависимость в изотерму Сипса, или Ленгмюра-Фрейндлиха:

$$q = Q_{\max} \frac{(a_S c)^{n_S}}{1 + (a_S c)^{n_S}}, \tag{6.6}$$

где α_S – константа изотермы Сипса; n_S – показатель степени изотермы Сипса. В случае, когда $n_S = 1$, эта формула сводится к знакомому уравнению Ленгмюра 1.1.

Одна из возможных форм включения pH-зависимости в уравнение 6.6 имеет вид:

$$q = Q_{\max} k(\text{pH}) \frac{(a_S c)^{n_S}}{1 + (a_S c)^{n_S}}, \tag{6.7}$$

где k(pH) – функция pH, которая соответствует наблюдаемой pH-зависимости. Эта форма изотермы Сипса эмпирически включает pH в стандартное уравнение как дополнительную независимую переменную. Функции k(pH) можно придать любую подходящую форму. Для наборов данных по As(V) и As(III) в отвалах карбонатных руд пригодно выражение:

$$k(\text{pH}) = \frac{1}{1 + \delta e^{-\varepsilon \text{pH}}}, \tag{6.8}$$

где δ и ε – константы.

Уравнение 6.7 охватывает два аналитически определяемых параметра, c и pH, и один расчетный параметр, q. Остальные параметры используются для подгонки pH-зависимой изотермы в уравнениях 6.7 и 6.8 к данным наблюдений [58].

pH-зависимая изотерма Керена, представленная уравнениями 1.1 и 6.5, и изотерма Сипса, представленная уравнениями 6.7 и 6.8, использовались для подгонки изотерм к экспериментальным данным по сорбции As(V) и As(III) образцами выщелачиваемых рудных отвалов с высоким содержанием кремния и карбонатов [58]. Различия модельных параметров между образцами для обоих типов изотермы, Керена и Сипса, не столь велики, как можно было ожидать, учитывая различия в общей минералогии и содержании общего SiO_2. Однако сходство наборов параметров изотерм для As(V) и As(III) между образцами соответствует почти идентичным массовым долям общих Fe и Al в обоих образцах. Это наблюдение, вместе с качественными сравнениями с результатами исследований мономинералов,

позволяет сделать вывод, что As, вероятно, сорбируется оксидами железа и алюминия [58]. Широкие диапазоны сорбции и pH-зависимость, демонстрируемая экспериментальными наборами данных и по As(V), и по As(III), согласуются с более ранними исследованиями [86, 142, 144, 145]. Однако, с учетом минералогической обстановки, существует также возможность сорбции мышьяка поверхностями карбонатов и минералов сульфида железа [36, 84].

6.4. Изотермы десорбции

Результаты десорбционных экспериментов J. Alvarez-Benedi и др. [18] с супесью, песчаным суглинком и глиной (см. раздел 6.3) показаны на рис. 6.13 для всех рассмотренных исходных равновесных концентраций. В каждом случае изотермы десорбции показали гистерезис. В глинах этот эффект невелик, и можно считать, что адсорбция была обратимой. В песчаном суглинке и супеси наблюдалась значительная десорбция; в табл. 6.7 приведены параметры изотерм Фрейндлиха для десорбции мышьяка из этих поглотителей. Оба параметра показали значимый положительный тренд с увеличением исходной концентрации мышьяка в растворе.

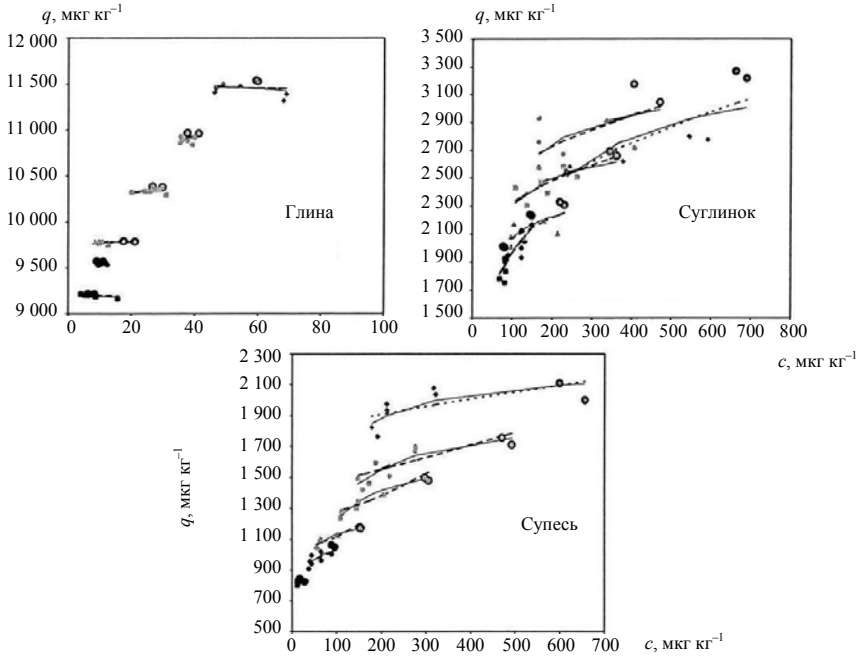

Рис. 6.13. Изотермы десорбции мышьяка при 25°C для трех изученных почв [18]

Таблица 6.7

Параметры подгонки изотерм десорбции к модели Фрейндлиха (уравнение 6.2) с соответствующими ошибками в пределах 95% доверительного интервала [18]

c_0 [(1)]	Песчаный суглинок		Супесь	
	$K_{F\ десорб}$	$n_{десорб}$	$K_{F\ десорб}$	$n_{десорб}$
0,0	0,5 ± 2,7	0,71 ± 2,76	1,4 ± 8,1	1,28 ± 6,55
180,1	2,1 ± 150,8	0,91 ± 0,64	13,3 ± 88,6	1,62 ± 2,12
300,2	66,8 ± 537,7	2,44 ± 2,30	57,9 ± 58,1	2,72 ± 2,63
606,1	172,5 ± 378,5	3,31 ± 2,18	65,6 ± 129,8	2,42 ± 1,10
908,3	270,1 ± 1 323,0	3,76 ± 4,19	151,8 ± 278,2	3,37 ± 6,54
1 213,0	378,6 ± 317,1	2,25 ± 1,27	487,1 ± 710,4	6,65 ± 43,46

[(1)] Исходная концентрация As, мкг кг$^{-1}$ раствора.

6.5. Модели поверхностного комплексообразования

Реакции адсорбции и окисления арсенита, As(III), на поверхности раздела «минерал – вода» – два важных фактора, влияющих на поведение мышьяка в окружающей среде.

В исследовании [143] B. A. Manning и S. Goldberg рассмотрели адсорбцию As(III) *каолинитом, иллитом, монтмориллонитом и аморфным гидроксидом алюминия* $Al(OH)_3(am)$ и провели моделирование поверхностного комплексообразования для описания адсорбции As(III) и As(V) этими четырьмя минералами. Расчеты показали, что щелочные растворы (pH > 9) без твердых минеральных фаз вызывали гомогенное окисление As(III) до As(V). Кроме того, возврат адсорбированного As из обработанных As(III) твердых фаз глинистых минералов указывает на то, что гетерогенное окисление на поверхностях иллита и каолинита увеличивало окисление As(III) до As(V).

Для описания реакции адсорбции As(III) и As(V) глинистыми минералами как функции pH в экспериментах с фоновым раствором NaCl (I = 0,1 моль л$^{-1}$) была использована модель постоянной емкости (CCM). Это модель равновесного поверхностного комплексообразования, которая предполагает, что адсорбция иона происходит по механизму обмена лиганда внутренней сферы. Модель явно определяет поверхностные комплексы и химические реакции и включает влияние pH на адсорбцию As. Детальные обзоры теории и применения моделей поверхностного комплексообразования для описания адсорбции иона оксидами металлов представлены в [64, 85].

Чтобы оптимизировать собственные константы поверхностного комплексообразования As(III) и As(V) для реакций, приведенных в табл. 6.8, использовали компьютерную программу FITEQL 3.1 [102]. Обобщенная собственная константа поверхностного комплексообразования для поверхностной реакции, K_{rxn}(int), определена как константа равновесия реакции, K_{rxn}, умноженная на экспоненциальный член, который учитывает образованный в реакции поверхностный заряд:

$$K_{rxn}(\text{int}) = K_{rxn} \exp(\pm nF\Psi_0/RT),$$

где n – стехиометрический коэффициент, F – константа Фарадея ($9{,}65 \times 10^{-4}$ Кл моль$^{-1}$), Ψ_0 – поверхностный потенциал (В), R – газовая константа, T – температура (К). Значения K_{rxn}(int), использованные при моделировании (например, $K_{S\text{As(III)}}$(int) и $K_{S\text{As(V)}}$(int), где S – поверхность), описаны в табл. 6.9 и соответствуют поверхностным реакциям, приведенным

Таблица 6.8

Поверхностные реакции при адсорбции As(III) и As(V) глинистыми минералами, включенные в модель постоянной емкости [143]

Реакция	№ уравнения
Поверхностные реакции кислота – основание	
$SOH^{(1)} + H^+ \leftrightarrow SOH_2^+$	(1)
$SOH \leftrightarrow SO^- + H^+$	(2)
Одноядерная адсорбция As(V)	
$SOH + H_3AsO_4 \leftrightarrow SH_2AsO_4 + H_2O$	(3)
$SOH + H_3AsO_4 \leftrightarrow SHAsO_4^- + H_2O + H^+$	(4)
$SOH + H_3AsO_4 \leftrightarrow SAsO_4^{2-} + H_2O + 2H^+$	(5)
Одноядерная адсорбция As(III)	
$SOH + H_3AsO_3 \leftrightarrow SH_2AsO_3 + H_2O$	(6)
$SOH + H_3AsO_3 \leftrightarrow SHAsO_3^- + H_2O + H^+$	(7)
$SOH + H_3AsO_3 \leftrightarrow SAsO_3^{2-} + H_2O + 2H^+$	(8)
Двухъядерная адсорбция As(V)	
$2SOH + H_3AsO_4 \leftrightarrow S_2HAsO_4 + 2H_2O$	(9)
$2SOH + H_3AsO_4 \leftrightarrow S_2AsO_4^- + 2H_2O + H^+$	(10)
Двухъядерная адсорбция As(III)	
$2SOH + H_3AsO_3 \leftrightarrow S_2HAsO_3 + 2H_2O$	(11)
$2SOH + H_3AsO_3 \leftrightarrow S_2AsO_3^- + 2H_2O + H^+$	(12)

(1) SOH представляет одну реактивную поверхностную гидроксильную группу, связанную с поверхностным ионом металла S.

Таблица 6.9

Равновесные выражения собственных констант поверхностного комплексообразования, использованные в FITEQL для описания адсорбции As(III) и As(V) глинистыми минералами [143]

Константа	№ уравнения
Поверхностные реакции кислота – основание	
$K_{S^+}(\text{int}) = [S\text{OH}_2^+][S\text{OH}]^{-1}[\text{H}^+]^{-1} \exp(F\Psi_0/RT)$[1]	(13)
$K_{S^-}(\text{int}) = [S\text{O}^-][\text{H}^+][S\text{OH}]^{-1} \exp(-F\Psi_0/RT)$	(14)
Одноядерная адсорбция As(V)	
$K^1_{S\text{As(V)}}(\text{int}) = [S\text{H}_2\text{AsO}_4][S\text{OH}]^{-1}[\text{H}_3\text{AsO}_4]^{-1}$	(15)
$K^2_{S\text{As(V)}}(\text{int}) = [S\text{HAsO}_4^-][\text{H}^+][S\text{OH}]^{-1}[\text{H}_3\text{AsO}_4]^{-1} \exp(-F\Psi_0/RT)$	(16)
$K^3_{S\text{As(V)}}(\text{int}) = [S\text{AsO}_4^{2-}][\text{H}^+]^2[S\text{OH}]^{-1}[\text{H}_3\text{AsO}_4]^{-1} \exp(-2F\Psi_0/RT)$	(17)
Одноядерная адсорбция As(III)	
$K^1_{S\text{As(III)}}(\text{int}) = [S\text{H}_2\text{AsO}_3][S\text{OH}]^{-1}[\text{H}_3\text{AsO}_3]^{-1}$	(18)
$K^2_{S\text{As(III)}}(\text{int}) = [S\text{HAsO}_3^-][\text{H}^+][S\text{OH}]^{-1}[\text{H}_3\text{AsO}_3]^{-1} \exp(-F\Psi_0/RT)$	(19)
$K^3_{S\text{As(III)}}(\text{int}) = [S\text{AsO}_3^{2-}][\text{H}^+]^2[S\text{OH}]^{-1}[\text{H}_3\text{AsO}_3]^{-1} \exp(-2F\Psi_0/RT)$	(20)
Двухъядерная адсорбция As(V)	
$K^1_{S_2\text{As(V)}}(\text{int}) = [S_2\text{HAsO}_4][S\text{OH}]^{-2}[\text{H}_3\text{AsO}_4]^{-1}$	(21)
$K^2_{S_2\text{As(V)}}(\text{int}) = [S_2\text{AsO}_4^-][\text{H}^+][S\text{OH}]^{-2}[\text{H}_3\text{AsO}_4]^{-1} \exp(-F\Psi_0/RT)$	(22)
Двухъядерная адсорбция As(III)	
$K^1_{S_2\text{As(III)}}(\text{int}) = [S_2\text{HAsO}_3][S\text{OH}]^{-2}[\text{H}_3\text{AsO}_3]^{-1}$	(23)
$K^2_{S_2\text{As(III)}}(\text{int}) = [S_2\text{AsO}_3^-][\text{H}^+][S\text{OH}]^{-2}[\text{H}_3\text{AsO}_3]^{-1} \exp(-F\Psi_0/RT)$	(24)

[1] См. сноску к табл. 6.8.

в табл. 6.8. Программа FITEQL итеративно оптимизирует набор K(int), минимизируя разности между расчетными и экспериментальными данными по адсорбции посредством нелинейной оптимизации методом наименьших квадратов. Параметр качества подгонки (V_Y) в FITEQL определен как полная вариация Y:

$$V_Y = \frac{\sum (Y_i / s_i)^2}{(n_\text{р} n_\text{с}) - n_\text{а}},$$

где Y_i – остаток для каждой точки i данных по адсорбции; s_i – оценка ошибки; $n_\text{р}$ – число точек данных в диапазоне адсорбции; $n_\text{с}$ – число ком-

понентов системы, для которых известны и общее количество, и концентрация свободного иона; $n_а$ – число регулируемых параметров в системе [102].

Во всех случаях моделирования оптимизировали пять регулируемых параметров, чтобы достичь удовлетворительной подгонки модели ССМ к экспериментальным данным. Эти параметры включают три константы поверхностного комплексообразования плюс две константы поверхностного протонирования (например, реакции 1–5 в табл. 6.8).

В большинстве случаев модель постоянной емкости адекватно описывала поведение адсорбции As(III) и As(V) на минералах в диапазоне pH 4–9. Предположение о внутрисферной адсорбции As(III) и As(V) при единственной поверхностной функциональной группе *S*OH (одноядерные комплексы) дало набор собственных констант поверхностного комплексообразования, приведенный в табл. 6.10. Предположения об одноядерных

Таблица 6.10

Исходные значения и собственные константы поверхностного комплексообразования при одноядерной адсорбции As(V) и As(III) минералами, оптимизированные в FITEQL с использованием модели ССМ [143]

Параметр	Каолинит (KGa-1)	Монтмориллонит (SWy-1)	Иллит (IMt-2)	$Al(OH)_3$(am)
BET-площадь поверхности, $м^2\ г^{-1}$	9,10	18,6	24,2	5,9 (45,0)[(1)]
Плотность суспензии, $г\ л^{-1}$	25,0	25,0	25,0	2,5
Плотность участков, 10^{-5} моль $л^{-1}$	6,10	2,77	2,90	43,2
$\log K_{S^+}$(int)[(2)]	6,28	3,80	3,53	9,10
$\log K_{S^-}$(int)	–9,28	–10,20	–7,10	–10,5
$\log K^1_{SAs(V)}$(int)	9,33	–1,63	6,50	н. с.[(3)]
$\log K^2_{SAs(V)}$(int)	3,25	2,82	3,25	6,43
$\log K^3_{SAs(V)}$(int)	–4,75	–4,69	–1,95	–3,89
$V_{SAs(V)}$[(4)]	0,018	0,035	0,66	0,007
$\log K^1_{SAs(III)}$(int)	3,97	4,41	4,49	н. с.
$\log K^2_{SAs(III)}$(int)	–3,66	–4,65	–1,85	–5,02
$\log K^3_{SAs(III)}$(int)	–14,10	–13,70	–11,2	–15,0
$V_{SAs(III)}$	0,078	0,090	0,009	0,027

[(1)] Площадь поверхности, оптимизированная в FITEQL, равна 45 $м^2\ г^{-1}$.
[(2)] Собственные константы поверхностного комплексообразования, моль $л^{-1}$.
[(3)] н. с. – нет сходимости модели.
[(4)] $V_{SAs(V)}$ – параметр качества подгонки FITEQL для одноядерного комплексообразования As(V).

и многоядерных комплексах дали сопоставимые подгонки модели ССМ к экспериментальным данным по адсорбции As(III) и As(V) на базе значений V_Y (табл. 6.10, 6.11). Однако преобладающее представление о формировании поверхностного комплекса оксианиона на оксидах железа (III), основанное на EXAFS-спектрах, свидетельствует о формировании преимущественно многоядерных комплексов [143, 263].

Результаты показали, что As(III) устойчив в растворе между pH 4 и pH 9, но при pH 9,2 или выше (больше первой pK_a для H_3AsO_3) в растворах происходит гомогенное окисление As(III) до As(V). Это окисление также увеличивалось в присутствии KGa-1 и IMt-2 в результате гетерогенных реакций с компонентами на этих минеральных поверхностях. Поскольку формирование As(V) в суспензии am-$Al(OH)_3$ было незначительным, авторы предположили, что окисление As(III) в суспензиях KGa-1 и IMt-2 обусловлено гетерогенными реакциями с другими компонентами твердой фазы, а не с участками ребер =Al–OH. Процесс окисления As(III) приводит к более сильной адсорбции As(V), что снижает подвижность As в окружающей среде. Моделирование адсорбции As(III) на многих обычных минеральных поверхностях не всегда может быть правильным из-за возможного продолжительного гетерогенного окисления адсорбированного As(III) и гомогенного

Таблица 6.11

Собственные константы поверхностного комплексообразования при многоядерной (одноядерная + двухъядерная) адсорбции As(V) и As(III) минералами, оптимизированные в FITEQL с использованием модели ССМ [143][(1)]

Параметр	Каолинит (KGa-1)	Монтмориллонит (SWy-1)	Иллит (IMt-2)	$Al(OH)_3$(am)
$\log K^1_{S_2As(V)}$(int)[(2)]	16,2	10,7	11,8	н. с.[(3)]
$\log K^2_{S_2As(V)}$(int)	н. с.	7,48	7,75	9,50
$\log K^3_{SAs(V)}$(int)	–4,76	–4,72	–2,00	–3,51
$V_{S_2As(V)}$[(4)]	0,081	0,015	0,700	0,007
$\log K^1_{S_2As(III)}$(int)	8,23	8,99	9,07	7,58
$\log K^2_{S_2As(III)}$(int)	–0,664	н. с.	3,00	–2,43
$\log K^3_{SAs(III)}$(int)	–13,67	–13,6	–10,3	–14,8
$V_{S_2As(III)}$	0,156	0,144	0,028	0,025

(1) См. табл. 6.10 для значений $\log K_+$(int) и $\log K_-$(int).
(2) Собственные константы поверхностного комплексообразования, моль $л^{-1}$.
(3) н. с. – нет сходимости модели.
(4) Параметр качества подгонки FITEQL для многоядерного комплексообразования As(V).

окисления растворенного As(III) при щелочном pH. Результаты исследования позволяют предположить, что продолжительное моделирование в полевом масштабе подвижности As в почвах и водоносных горизонтах должно учитывать влияние pH и минералогии, которые определяют и адсорбцию, и абиотическое окисление As(III) [143].

В последующей работе [88] S. Goldberg и др. применили модель постоянной емкости к адсорбции арсената на наборе образцов 49 различных почв (глубина от 0–5 до 61–76 см, горизонты A и B, pH от 4,02 до 9,60), предполагая и монодентатные, и бидентатные поверхностные конфигурации для адсорбированного арсената. Построена общая регрессионная модель для прогнозирования констант поверхностного комплексообразования As(V) по легко определяемым химическим характеристикам почвы: катионообменной способности, содержанию неорганического и органического углерода, оксидов железа и алюминия и удельной площади поверхности. Авторы полагают, что объединение полученных прогнозных уравнений с моделью химического состава и миграции позволит прогнозировать концентрации As(V) в почвенном растворе при разнообразных условиях окружающей среды без необходимости в данных о специфической адсорбции в почве и последующей оптимизации параметров.

7. ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ВОДНОЙ ФАЗЫ НА МЕХАНИЗМЫ АДСОРБЦИИ МЫШЬЯКА

7.1. Ионная сила

На изменения ионной силы (*I*) влияют электростатические силы вблизи поверхности минерала. Анионы, формирующие внутрисферные комплексы, координируются непосредственно у поверхности оксида таким способом, который относительно не зависит от *I*. Напротив, формирование комплексов внешней сферы слабоадсорбированными анионами типа сульфата и селената чувствительно к *I* [54]. Адсорбция арсената на поверхности гидроксида железа (ферригидрит и гетит) была изучена в [111] в зависимости от ионной силы и заряда поглощающей поверхности в диапазоне pH от 4 до 10. Не отмечено никакого изменения количества адсорбированного As(V) при изменении ионной силы *I* от 0,005 до 0,1 моль $л^{-1}$ (рис. 7.1). Это соответствует поверхностному комплексу внутренней сферы, поскольку к изменению ионной силы более чувствительны неспецифически адсорбированные внешнесферные комплексы, а электролиты также формируют внешнесферные комплексы, конкурируя с неспецифически адсорбированным ионом [92, 111, 144]. Подобные выводы были сделаны A. Carrillo и J. I. Drever [41] при сравнительном изучении адсорбции мышьяка отложениями водоносного горизонта в районе горных работ SA-ET (см. раздел 5.7). Эксперименты проводили в фоновых растворах $NaHCO_3$ и $NaNO_3$. Снижение ионной силы в 10 раз не показало различий в адсорбции мышьяка (см. рис. 5.5б, в). На фоне иона NO_3^- адсорбция проходила в большей степени по сравнению с ионом HCO_3^- (см. рис. 5.5а, б).

Адсорбция метилированных разновидностей арсената, As(V), ферригидритом и оксидом алюминия также была относительно нечувствительна к изменениям *I*, что указывает на подобное формирование поверхностных комплексов внутренней сферы [47].

В случае аморфного гидроксида алюминия, $Al(OH)_3$, каолинита и иллита адсорбция As(III) также не зависела от *I* [143].

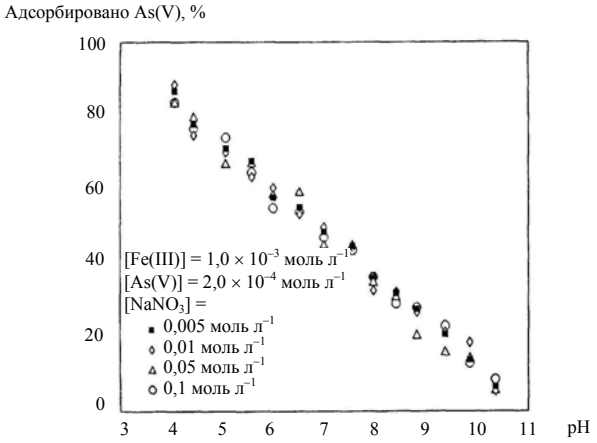

Рис. 7.1. Влияние ионной силы на адсорбцию As(V) гидроксидом железа [111]:

Фоновый раствор $NaNO_3$.

7.2. Влияние pH

Как уже отмечалось, для адсорбции аниона характерно большее поглощение при низком pH и меньшее – при высоком. Зависимость адсорбции AsO_4^{3-} от pH изучали на многочисленных твердых фазах, включая аморфный гидроксид алюминия [21], аморфный гидроксид железа [192], гетит и гиббсит [83, 106], каолинит, монтмориллонит, кальцит и кварц [77, 84, 87, 274]. Увеличение адсорбции As(V) при понижении pH характерно для адсорбции оксианиона на поверхностях оксидов [32, 54, 192, 276].

Показано, что адсорбция AsO_4^{3-} гидроксидами Fe и Al (включая гетит и гиббсит) увеличивалась со снижением pH до значений, близких pH 3 [50]. Сорбция арсената кальцитом и слоистыми силикатами обычно максимальна в диапазоне pH 4–6. Показано, что при pH > 3 адсорбция AsO_4^{3-} чистым кристаллическим кварцем была незначительной [274]. Для монтмориллонитовой почвы адсорбция As(V) с ростом pH достигала максимума около pH 10,5 и уменьшалась при более высоком pH [84]. Имеющиеся данные по адсорбции свидетельствуют о том, что в природных системах AsO_4^{3-} предпочтительно адсорбируется оксидными минералами Fe и Al по сравнению с каолинитом, монтмориллонитом, кальцитом или кварцем [50, 136].

В отличие от изотермы адсорбции, описывающей зависимость адсорбированного количества от равновесной концентрации в растворе при постоянном pH, pH-зависимость этого процесса характеризуют так называемым «*диапазоном (графиком) адсорбции*», показывающим связь процента адсорбции с pH при постоянной исходной концентрации. Так, в работе

A. Carrillo и J. I. Drever [41] провели серию экспериментов по адсорбции As(V) и As(III) в зависимости от pH на материале водоносного горизонта в районе горных работ SA-ET (см. раздел 5.7). Диапазоны адсорбции представлены выше на рис. 5.5. Наблюдавшаяся зависимость доли сорбированного общего мышьяка от pH согласовалась с ожидаемой pH-зависимостью адсорбции мышьяка гидроксидами железа. Сорбция As была высокой при кислых значениях pH и быстро уменьшалась при pH > 6–7. Подобные результаты получены в [111] для адсорбции As(V) гидроксидом железа в зависимости от pH при различных концентрациях мышьяка (рис. 7.2).

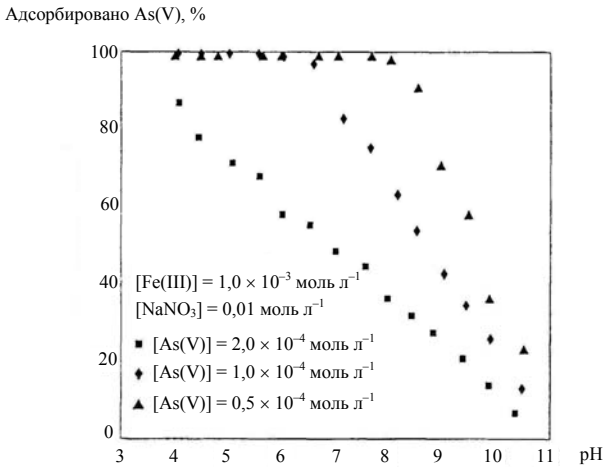

Рис. 7.2. Диапазоны адсорбции As(V) гидроксидом железа [111]

Изотермы адсорбции арсената гидроксидом железа при различных значениях pH показаны на рис. 7.3. При низких значениях pH содержание мышьяка в твердой фазе возрастает [111].

На величину адсорбции As(V) как функции pH также влияет *соотношение количества адсорбционных участков и водной концентрации* As (рис. 7.4). При меньшей исходной концентрации As(V) 1,33 мкмоль $л^{-1}$ имеется избыток адсорбционных участков, и до pH 6 адсорбция As(V) от pH не зависит. Когда концентрацию As(V) увеличили до 13,3 мкмоль $л^{-1}$, доступные участки заполнились при более низком pH, и адсорбция As(V) сразу начала уменьшаться при дальнейшем увеличении pH.

pH-зависимая *адсорбция As(III) отличается от As(V)* (рис. 7.4): при более низких значениях pH адсорбировалось больше арсената, чем арсенита. Однако, когда pH превысил ≈6,5, адсорбция As(III) стала больше (другие авторы приводят для ферригидрита близкие переходные значения pH,

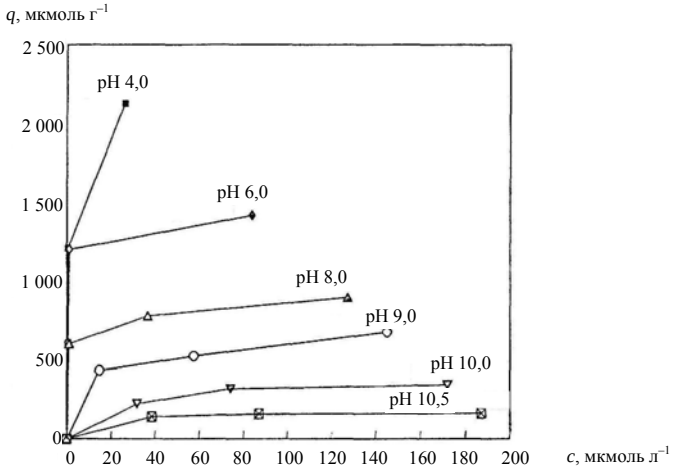

Рис. 7.3. Изотермы адсорбции As(V) гидроксидом железа при различных значениях pH [111]

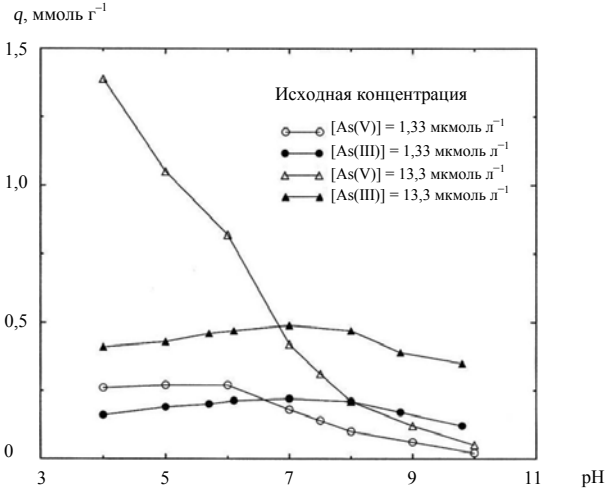

Рис. 7.4. Адсорбция As(V) и As(III) ферригидритом как функция pH [230]:

I = 0,01 моль л$^{-1}$; [ферригидрит] = 4,45 мг л$^{-1}$.

например, 6−7,5 [199]). В [132] для природных минералов указано переходное значение pH ≥ 9 со ссылками на [199, 268, 273]. Преобладающей разновидностью As(III) в растворе при значениях pH меньше 9,2 является

нейтральная мышьяковистая кислота, $H_3AsO_3^0$. При более высоких значениях pH она скорее способна отдать протон поверхностной OH-группе, чем отрицательно заряженной разновидности As(V). Значение pH, при котором адсорбция As(III) становится больше, чем As(V), зависит от поверхностного заряда твердой фазы и в целом снижается с уменьшением ТНЗ сорбента.

Данные на рис. 7.4 представляют отдельные адсорбционные эксперименты с As(III) или As(V). Когда As(V) и As(III) присутствовали в растворе вместе (по 2,08 ммоль $л^{-1}$), ниже pH 6 As(III) мало влиял на адсорбцию As(V), но при pH > 6 уменьшал адсорбцию As(V) на 25% из-за сильной конкуренции. Для pH между 4 и 6 присутствие арсената приводило к уменьшению адсорбции As(III) на 15–25% однако при pH ≥ 9 As(V) снижал адсорбцию As(III) менее чем на 5% [115].

Данные по адсорбции As(III) и As(V) *ферригидритом*, представленные на рис. 7.4, демонстрируют характеристики адсорбции As, обычно наблюдаемые в лабораторных серийных экспериментах [37, 110, 115, 145, 159, 192, 268]. Исходные концентрации As в этих экспериментах (1,33 и 13,3 мкмоль $л^{-1}$), находились в пределах диапазона, характерного для природных обстановок в загрязненных As подземных водах. Адсорбция арсената была наибольшей при низких значениях pH и уменьшалась с ростом pH. Бóльшую адсорбцию As(V) при низком pH относят за счет более благоприятных энергий адсорбции между более положительно заряженной поверхностью и отрицательно заряженной $H_2AsO_4^-$, преобладающей разновидностью As(V) при pH между 2,2 и 6,9. С ростом pH выше 6,9 доминирующей водной разновидностью оказывается $HAsO_4^{-2}$, поверхностный заряд становится менее положительным и адсорбция уменьшается. Однако даже при pH 10 присутствовали некоторые поверхностные функциональные группы, способные к обмену с As(V) [110, 115, 230].

Сорбцию арсената как функцию pH изучали на стандартных минералах, представительных для доминирующих неорганических компонентов почвы: *монтмориллонит, каолинит, кальцит* [84]. Сорбция арсената глинистыми минералами увеличивалась при низком pH, показывала пик около pH 5 и уменьшалась при более высоком pH (рис. 7.5а, б). Для кальцита пик адсорбции наблюдался при pH около 11 (рис. 7.5в) [84, 87].

Исследована сорбция мышьяка *известковой монтмориллонитовой* почвой как функция pH раствора в диапазоне 2–11 при двух исходных концентрациях As (2,0 и 20 ммоль $м^{-3}$) [84]. Сорбцию арсенита нельзя было определить, поскольку в ходе эксперимента происходило его окисление. Сорбция арсената на кальците увеличивалась при pH 6–10, достигала максимума между pH 10 и 12 и уменьшалась при pH выше 12. Максимум сорбции почвой около pH 10,5 существенно понизился после удаления карбонатов, показывая, что в диапазоне pH 9–12 они играют важную роль в сорбции арсената известковыми почвами. Подобное заключение было сделано и в работах [38, 210].

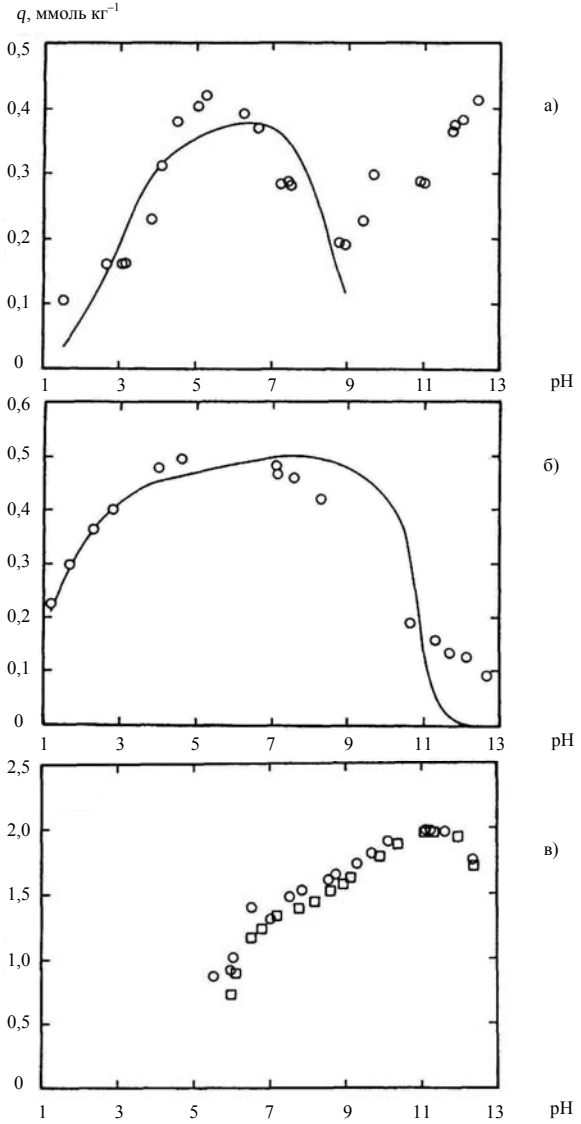

Рис. 7.5. Сорбция арсената стандартными минералами [84]:

а) Ca-монтмориллонит SAz-1, б) слабоокристаллизованный каолинит KGa-2, в) кальцит Purecal U; [$As_{общ.}$] = 20 ммоль м$^{-3}$; ○ – данные эксперимента в отсутствие селенита; □ – данные эксперимента в присутствии селенита; [Se] = 19 ммоль м$^{-3}$; линии – результаты моделирования.

В [87] изучали влияние pH на адсорбцию арсената, As(V), и арсенита, As(III), различными типами адсорбирующей поверхности: *аморфными гидроксидами алюминия и железа, глинистыми минералами – каолинитом, монтмориллонитом, иллитом*. Адсорбция арсената глинами и оксидами была максимальной при низком pH и снижалась с его ростом: для оксида алюминия при pH > 9 (рис. 7.6а, б), для оксида железа при pH > 7 (рис. 7.6в, г). Адсорбция As(V) аморфными гидроксидами алюминия составляла 100% в области pH от 3 до 9 (рис. 7.6а), тогда как адсорбция As(III) проходила по параболической кривой с максимумом при pH 8,5 (рис. 7.6б). На аморфных гидроксидах железа 100% адсорбция As(V) происходит в более узкой области pH от 3 до 7 и снижается при pH > 8 (рис. 7.6в). Адсорбция As(III) оксидами железа составила фактически 100% в области pH от 2,5 до 10,5 (рис. 7.6г), и, по-видимому, для арсенита оксиды железа обладают большей адсорбционной способностью, чем оксиды алюминия [87]. Максимум кривой адсорбции As(V) на глинистых минералах и оксидах был около pH 5 (рис. 7.6д, ж, и). Однако характер кривой для глин отличался: адсорбция возрастала с ростом pH от 3 до 5 и снижалась с ростом pH от 5 до 9. При pH > 9 адсорбция As(V) глинами аномальна и, вероятно, связана с растворением глинистых минералов при высоком pH. Для As(III) на глинах максимум адсорбции был в области pH от 8 до 9 (рис. 7.6е, з, к). В целом, адсорбционная способность глинистых минералов в отношении мышьяка была ниже, чем у оксидов. Только на каолините достигалась 100% адсорбция; для всех других глинистых минералов она была значительно меньше, особенно для арсенита [87].

В системах оксидов либо в присутствии каолинита или иллита прямое аналитическое определение не показало ни окисления арсенита до арсената, ни обратного восстановления. И только в системе монтмориллонита получено окисление As(III) до As(V): до 12% общего As при pH 10,9 и до 43% при pH 3,3. Автор [87] полагает, что окисление арсенита могло происходить благодаря присутствию в глинах экстрагируемого марганца.

Эффект *конкуренции As(V)* и *As(III)*, присутствующих в растворе в равных концентрациях, мог проявляться только на каолините (рис. 7.6е) и иллите (рис. 7.6з) в области pH 6,5–9. На монтмориллоните в области pH от 5 до 9 никакой видимой конкуренции не наблюдалось. Кажущееся снижение адсорбции при pH < 5 происходило из-за окисления [87].

Адсорбция *метилированных разновидностей* мышьяка As(V) – $CH_3AsO_2(OH)^-$ и $(CH_3)_2AsO(OH)^0$ – ферригидритом проходила подобно арсенату. Максимальная адсорбция обеих разновидностей имела место при меньших значениях pH, и при pH выше 7 адсорбированное количество резко снижалось [47]. При любом заданном pH отрицательно заряженный $CH_3AsO_2(OH)^-$ адсорбировался в большей степени, чем нейтральный $(CH_3)_2AsO(OH)^0$.

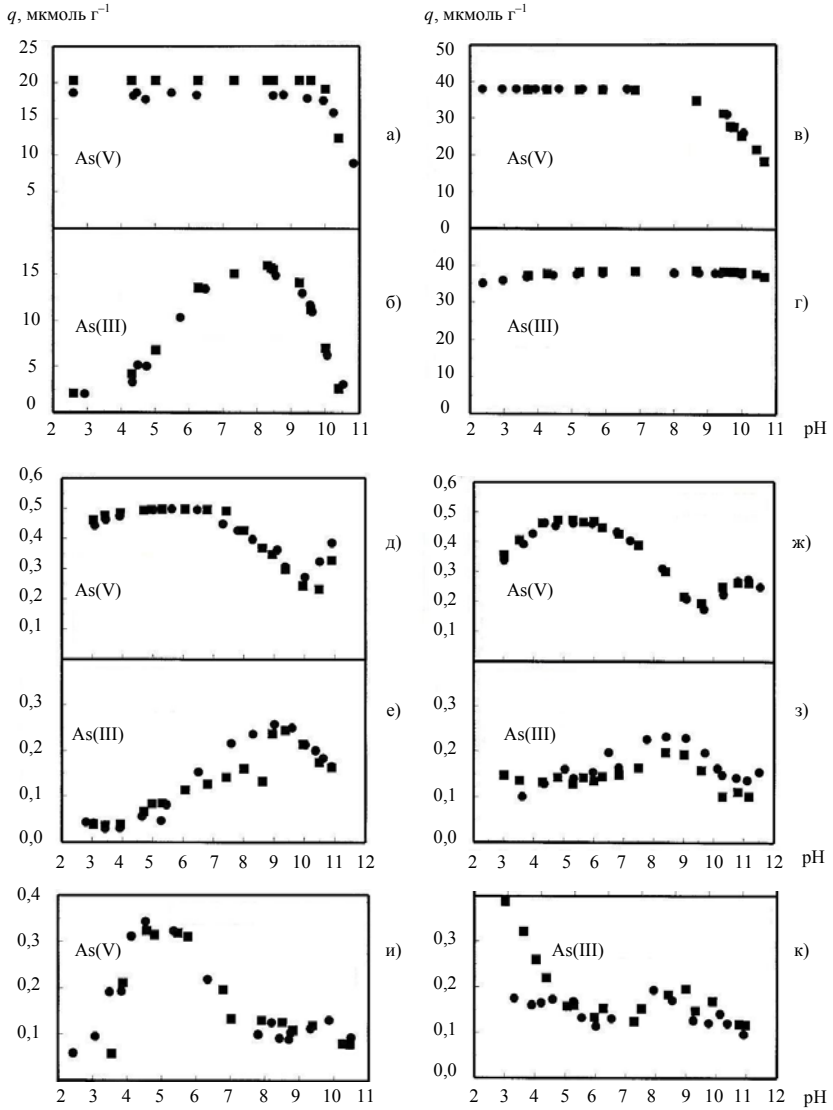

Рис. 7.6. Адсорбция мышьяка как функция pH и окислительно-восстановительного состояния As а), б) аморфными гидроксидами Al; в), г) аморфными гидроксидами Fe; д), е) каолинитом; ж), з) иллитом; и), к) монтмориллонитом [87]:

As(V) – арсенат, As(III) – арсенит; плотность суспензии 1 г $л^{-1}$; системы с одним ионом: [As] = 20 мкмоль $л^{-1}$; бинарные системы: [As(III)] = [As(V)] = 20 мкмоль $л^{-1}$; ● – один ион; ■ – оба иона.

7.3. Сопутствующие ионы

На адсорбцию As оказывают влияние многие неорганические и органические растворимые соединения. Растворенные разновидности могут конкурировать непосредственно с As за доступные поверхностные связывающие участки и косвенно влиять на адсорбцию, изменяя электростатический заряд твердой поверхности. **Оба процесса зависят от pH, концентрации мышьяка в растворе и сродства к поверхности** [54]. Далее рассмотрены компоненты раствора, которые обычно присутствуют в подземных водах.

7.3.1. Неорганические лиганды

Поскольку растворенный мышьяк существует в анионной форме, считается, что он не формирует водные комплексы с другими неорганическими анионами. Однако результаты [121] показывают, что при анаэробных условиях реакции карбоксилирования с минералами, содержащими сульфид мышьяка, могут быть важным процессом в миграции мышьяка в подземные воды [30, 210].

Нитрат- и хлорид-ионы

В работе [136] N. T. Livesey и P. M. Huang изучали влияние анионов на адсорбцию As глинистыми почвами (см. табл. 6.5) в системах с арсенатом, для чего в раствор добавляли индивидуально натриевые соли нитрата, хлорида, сульфата и фосфата. Молярное отношение хлорида, нитрата и сульфата к арсенату в равновесном растворе располагалось от 100 до 10 000. С увеличением концентрации хлорида, нитрата и сульфата адсорбция As почвами существенно не изменялась [136, 226] (табл. 7.1), хотя авторы [18] отмечали положительное влияние нитрат-иона на адсорбцию мышьяка песчаным жирным суглинком и связывали это явление с изменениями ионной силы.

Фосфат

Фосфат существенно подавлял адсорбцию As, и степень подавления значительно различалась от почвы к почве [136, 259]. Наблюдаемое воздействие добавленного фосфата на адсорбцию As, особенно в диапазоне самых низких равновесных концентраций As (табл. 7.1), все авторы объясняли конкуренцией аниона.

Способность фосфата PO_4^{3-} конкурировать с арсенатом AsO_4^{3-} за участки поверхности вполне ожидаема, поскольку оба иона сорбируются как комплексы внутренней сферы через механизм обмена лиганда [188, 243]. Фосфат считают аналогом арсената, так как этим оксианионам соответствуют три близких константы кислотной диссоциации. По данным [176], эти

Таблица 7.1

Влияние концентрации нитрата, хлорида, сульфата и фосфата на адсорбцию As почвами, мкг $г^{-1}$ [136]

Анионы, добавленные к равновесному раствору	Почва			
	1	2	3	4
[As] = 1,33 × 10^{-6} моль $л^{-1}$ (0,10 ppm)				
Без добавления	5,0	8,4	6,6	6,6
Нитрат: 10^{-4} моль $л^{-1}$	5,8	9,2	6,2	6,4
10^{-2} моль $л^{-1}$	5,2	9,4	6,4	7,0
Хлорид: 10^{-4} моль $л^{-1}$	4,4	8,6	6,6	6,4
10^{-2} моль $л^{-1}$	5,0	9,4	6,0	6,2
Сульфат: 10^{-4} моль $л^{-1}$	5,8	9,4	6,2	6,0
10^{-2} моль $л^{-1}$	5,2	9,4	6,2	6,2
Фосфат: 10^{-4} моль $л^{-1}$	4,2	3,2	2,0	5,6
10^{-2} моль $л^{-1}$	3,8	0,8	0,6	3,4
[As] = 2,87 × 10^{-5} моль $л^{-1}$ (2,15 ppm)				
Без добавления	89,6	139,0	91,6	96,6
Нитрат, 10^{-2} моль $л^{-1}$	87,4	137,6	99,4	105,9
Хлорид, 10^{-2} моль $л^{-1}$	87,8	136,6	94,4	106,9
Сульфат, 10^{-2} моль $л^{-1}$	86,4	134,2	91,4	110,3
Фосфат, 10^{-2} моль $л^{-1}$	77,0	78,8	78,8	76,7

константы для H_3PO_4 следующие: pK_1 = 2,13, pK_2 = 7,21, pK_3 = 12,44; для H_3AsO_4 pK_1 = 3,60, pK_2 = 7,25 и pK_3 = 12,52. Со временем PO_4^{3-} становится более конкурентным, поскольку он способен к медленной сорбции.

Присутствие ионов фосфата подавляет адсорбцию арсената в почвах, особенно на частицах глины [18, 109, 184, 189, 205]. Спектроскопические исследования показали, что поверхностные разновидности, сформированные фосфатом, P(V), идентичны сформированным As(V) [104, 263], и сродство P(V) к поверхностным участкам твердой фазы подобно As(V) [82, 106, 141, 142, 207]. В конкуренции за адсорбционные участки между арсенатом и фосфатом участвуют их разновидности с одинаковым зарядом. При значениях pH менее ≈7 преобладают формы $H_2ASO_4^-$ и $H_2PO_4^-$. При более высоких значениях pH доминируют растворенные виды $HAsO_4^{-2}$ и HPO_4^{-2}. На рис. 7.7 показано влияние P(V) на адсорбцию As(V) и As(III)

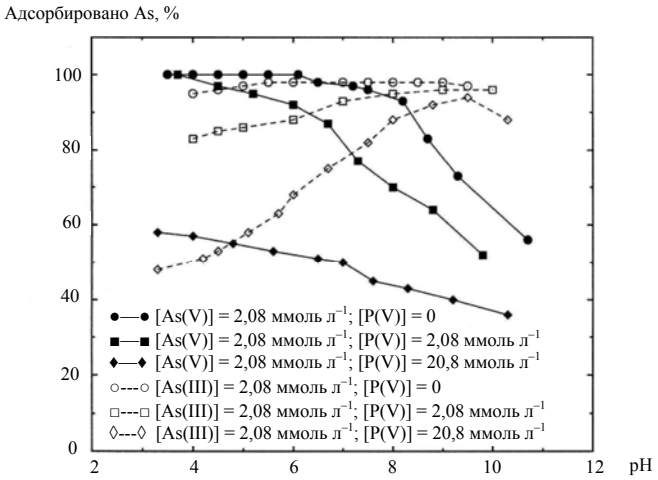

Рис. 7.7. Влияние фосфата на адсорбцию As(V) и As(III) ферригидритом [230]:

I = 0,1 моль л$^{-1}$; [ферригидрит] = 2 г л$^{-1}$.

ферригидритом в зависимости от pH. Отношения P(V) / As (1 : 1 и 10 : 1), использованные в этих экспериментах, находятся в пределах, характерных для многих подземных вод. С ростом концентрации фосфора, P(V), адсорбция As(V) и As(III) снижалась, причем для As(V) снижение было значительным во всем диапазоне pH. При более низких значениях pH фосфат оказывал наиболее сильное влияние на адсорбцию As(III), а при достаточно высоком pH 9 адсорбция As(III) уменьшалась только на несколько процентов даже в условиях самой высокой концентрации P(V). Очевидно, при более высоких значениях pH нейтральная мышьяковистая кислота, $H_3AsO_3^0$, могла лучше конкурировать с HPO_4^{2-} за участки поверхностного комплексообразования.

Конкуренцию фосфата с арсенатом наблюдали и для других адсорбентов. При адсорбции As(V) гетитом, когда отношение P(V) / As(V) увеличили от нуля до 12 : 1, было получено 85%-е снижение [106]. В других экспериментах [142] при значениях pH < 8 отношение P(V) / As(V) 1 : 1 обусловило 30%-е снижение адсорбции As(V) и гетитом, и гиббситом по сравнению с растворами без P(V). Подобное влияние P(V) на адсорбцию As(V) наблюдали для каолинита, монтмориллонита и иллита [141]. Авторы [50, 158, 189, 205, 206] заключили, что добавление соединений фосфора, P(V), к природным системам типа почв увеличивает подвижность мышьяка. При низком содержании оксидов железа в твердой фазе поглотителя присутствие фосфора сильно снижало адсорбцию мышьяка. И наоборот, при высоком содержании оксидов железа влияние ионов фосфата

оказалось незначительным, поскольку для обоих анионов было достаточно адсорбционных участков [226].

Результаты этих исследований показывают, что растворенный фосфат конкурирует с мышьяком за адсорбционные участки, особенно при низком pH, и, таким образом, подавляет адсорбцию мышьяка и увеличивает его подвижность и биоактивность [18, 132, 136]. Наиболее сильно влияние фосфата сказывается на адсорбции мышьяка в хорошо аэрированных влажных почвах, где происходит преобразование кристаллического Fe в аморфный и сорбция P и As увеличивается, если эти почвы ранее подвергались циклам замачивания и аэрации [154]. Повышение сорбции As в таких циклах может быть усложнено преобразованием As(V) в As(III), которое усиливается благодаря добавкам P. Данные, представленные другими авторами [38, 240], показывают, что в хорошо аэрированных почвах H_3AsO_3 может полностью находиться в растворе. В анаэробных условиях сорбция мышьяка была невелика, а добавки фосфата увеличивали скорость восстановления As(V) [201].

Сульфат

Макроскопические химические исследования показали, что сульфат (SO_4^{2-}, S(VI)) адсорбируется посредством электростатического притяжения как комплекс внешней сферы и должен поэтому оказывать намного меньшее влияние на адсорбцию мышьяка, чем комплекс внутренней сферы типа фосфата, P(V). Можно ожидать, что сульфат будет адсорбироваться, когда суммарный поверхностный заряд положителен, т. е. при значениях pH ниже ТНЗ твердой фазы [107]. Это согласуется с экспериментальными данными по адсорбции S(VI) синтетическим ферригидритом и природными твердыми фазами водоносного горизонта [64, 229]. На рис. 7.8, показано влияние соединений серы, S(VI), на адсорбцию As(V) и As(III) ферригидритом как функция pH [115]. Значения отношения S(VI) / As на рис. 7.8, равные 10 : 1 и 50 : 1, отражают тот факт, что концентрации сульфата в подземных водах обычно намного выше, чем концентрации мышьяка. Сульфат не оказывал по существу никакого влияния на адсорбцию As(V) во всем диапазоне pH. При самой высокой концентрации S(VI) адсорбция фактически возросла всего на несколько процентов, что авторы приписали возможному влиянию ионной силы. При pH < 7 адсорбция As(III) снижалась для обеих концентраций S(VI), но при более высоких pH никакого влияния не было.

Подобные результаты наблюдали в [268]: при отношении S(VI) / As(III) 4000 : 1 адсорбция As(III) ферригидритом подавлялась на 20% при pH 7 и на 70% при pH 4. Однако при pH 5 адсорбция As(V) снижалась всего на несколько процентов. В [132] также отмечено, что сульфат может конкурировать с мышьяком за адсорбционные участки.

Растворенные сульфат, нитрат и хлорид в концентрациях, характерных для засоленных почв, мало влияют на адсорбцию мышьяка.

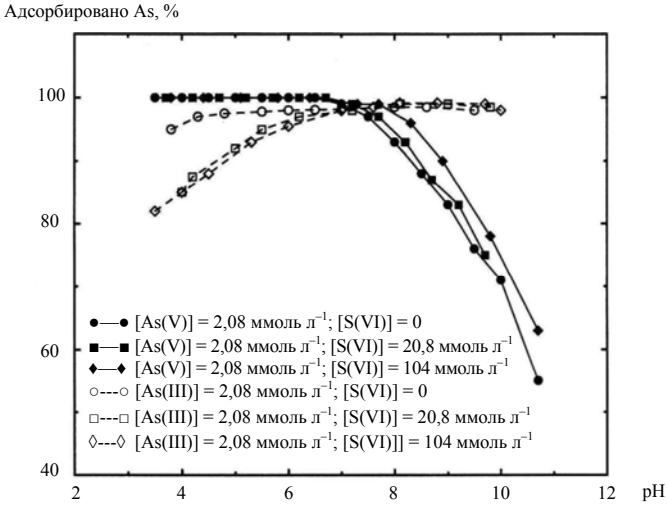

Рис. 7.8. Влияние сульфата на адсорбцию As(V) и As(III) ферригидритом [230]:

I = 0,1 моль л$^{-1}$; [ферригидрит] = 2 г л$^{-1}$.

На основании многочисленных литературных данных по адсорбции анионов и обобщения полученных результатов составлена последовательность адсорбции анионов почвами: P > As > Mo > SO_4 = F > Cl > NO_3 [184].

Карбонат

Имеются ограниченные сведения о влиянии разновидностей карбоната на адсорбцию мышьяка. В обычном диапазоне pH в подземных водах могут присутствовать все три разновидности карбоната: $H_2CO_3^0$, HCO_3^- и CO_3^{2-}. В дальнейшем обсуждении используется обобщенное понятие – карбонат CO_3^{2-}. Карбонат – слабо адсорбирующийся анион, но механизм его адсорбции недостаточно понятен.

В работе [159] не найдено никакого влияния CO_3^{2-} на адсорбцию As(III) и As(V) ферригидритом. Эти эксперименты проводились в равновесии с воздухом, и общая концентрация CO_3^{-2} была 0,01 ммоль л$^{-1}$. В эксперименте с колонкой, заполненной песком, содержащим Fe-оксидные покрытия, при pH 8,5 не было, по существу, никакой разницы (< 5%) в миграции As(V) между растворами, буферированными CO_2(g) и небуферированными (N_2(g)) [50]. Не установлено также никакого воздействия CO_3^{2-} на сильно адсорбирующийся фосфат.

Однако имеется свидетельство, что CO_3^{2-} может оказывать некоторое влияние на адсорбцию As(III), но не As(V) [268]. Авторы установили, что

при pH 9 в присутствии карбонат-иона (1 ммоль $л^{-1}$) происходило примерно 10%-е снижение адсорбции As(III) ферригидритом, но при pH 6 никакого эффекта не наблюдалось. Адсорбция арсената As(V) при pH 9 уменьшилась только на несколько процентов. В неглубоком водоносном горизонте при концентрации CO_3^{2-} ≈5 ммоль $л^{-1}$ и значениях pH между 7,1 и 7,7 адсорбция карбоната ферригидритом снижала адсорбцию As(III), и в меньшей степени As(V). Результаты этих экспериментов позволяют предположить, что более высокие концентрации CO_3^{2-}, часто обнаруживаемые в подземных водах, могут влиять на адсорбцию As [24].

В работе [121] изучена роль бикарбоната (HCO_3^-) в выщелачивании мышьяка из песчаника в подземные воды и показано, что выделение As из сульфида мышьяка в песчанике сильно связано с концентрациями бикарбоната в фильтрате. По мнению авторов, выделившийся As(III) был преобразован в карбонатный комплекс As(III) с гипотетическим составом $As(CO_3)_2^-$, $As(CO_3)(OH)_2^-$ и / или $AsCO_3^+$. Авторы предположили, что однажды сформировавшись, карбонатные комплексы As(III) будут устойчивыми в анаэробных условиях подземных вод при pH от кислого до нейтрального. Неизвестно никаких констант устойчивости для таких водных комплексов [30].

Силикат

Анион кремниевой кислоты ($H_2SiO_3 \cdot H_2O$) эффективно конкурировал с As за адсорбционные участки [52, 140, 261]. В экспериментах [159] *при осаждении ферригидрита* из раствора при pH 6,8 адсорбция As(III) (300 мкг $л^{-1}$) и As(V) (500 мкг $л^{-1}$) в присутствии кремния ([Si] = 10 мг $л^{-1}$) уменьшилась на 80 и 70%, соответственно. Результаты экспериментов с ферригидритом, который *выдерживали* в течение 18–24 часов перед добавлением Si, показали, что при pH < 8 добавки Si (3,1 мг $л^{-1}$) оказывали небольшое влияние на адсорбцию As(III) и As(V), но при pH > 8 адсорбция As(V) была подавлена примерно на 40%. При pH между 4 и 10 в присутствии Si (56 мг $л^{-1}$) адсорбция As(III) уменьшалась на 35%, а при pH около 6 адсорбция As(V) снизилась на 60% [238].

При адсорбции на *гетите* в присутствии кремниевой кислоты (1 ммоль $л^{-1}$) количество адсорбированного As(III) уменьшалось при всех значениях pH. Максимальное снижение, до 40%, происходило при изменении pH от 4 до 8 (табл. 7.2, рис. 7.9). Никакого существенного влияния pH на адсорбцию арсенита, As(III), в присутствии кремниевой кислоты отмечено не было [261].

В целом, адсорбция оксианионов мышьяка на поверхности оксидов железа проходит по механизму хемосорбции через реакцию обмена лигандами. Можно предположить, что замещение лиганда кремниевой кислоты будет проходить медленнее, чем замещение гидроксида OH^-. Другими словами, при адсорбции мышьяка происходит десорбция кремниевой кислоты.

Таблица 7.2

Сорбированное и десорбированное количество As(III) и кремниевой кислоты как функции pH [261]

pH	Концентрация Si, ммоль $л^{-1}$	Сорбировано Si, мкмоль $м^{-2}$	Сорбировано As(III), мкмоль $м^{-2}$	Сорбировано As(III) в присутствии Si, мкмоль $м^{-2}$	Десорбировано Si, мкмоль $м^{-2}$	As(III) / Si[1]	Ингибировано As(III), %
4	0,10	0,81	1,08	0,97	0,50	1,95	10,4
6	0,10	0,90	1,09	1,05	0,30	3,56	3,7
8	0,10	1,00	1,11	1,04	0,32	1,60	6,3
4	1,0	2,33	1,08	0,70	0,44	1,60	34,8
6	1,0	2,81	1,09	0,71	0,42	1,84	34,8
8	1,0	3,31	1,11	0,67	0,69	0,97	40,0

[1] Молярное отношение адсорбированного As(III) к десорбированному Si.

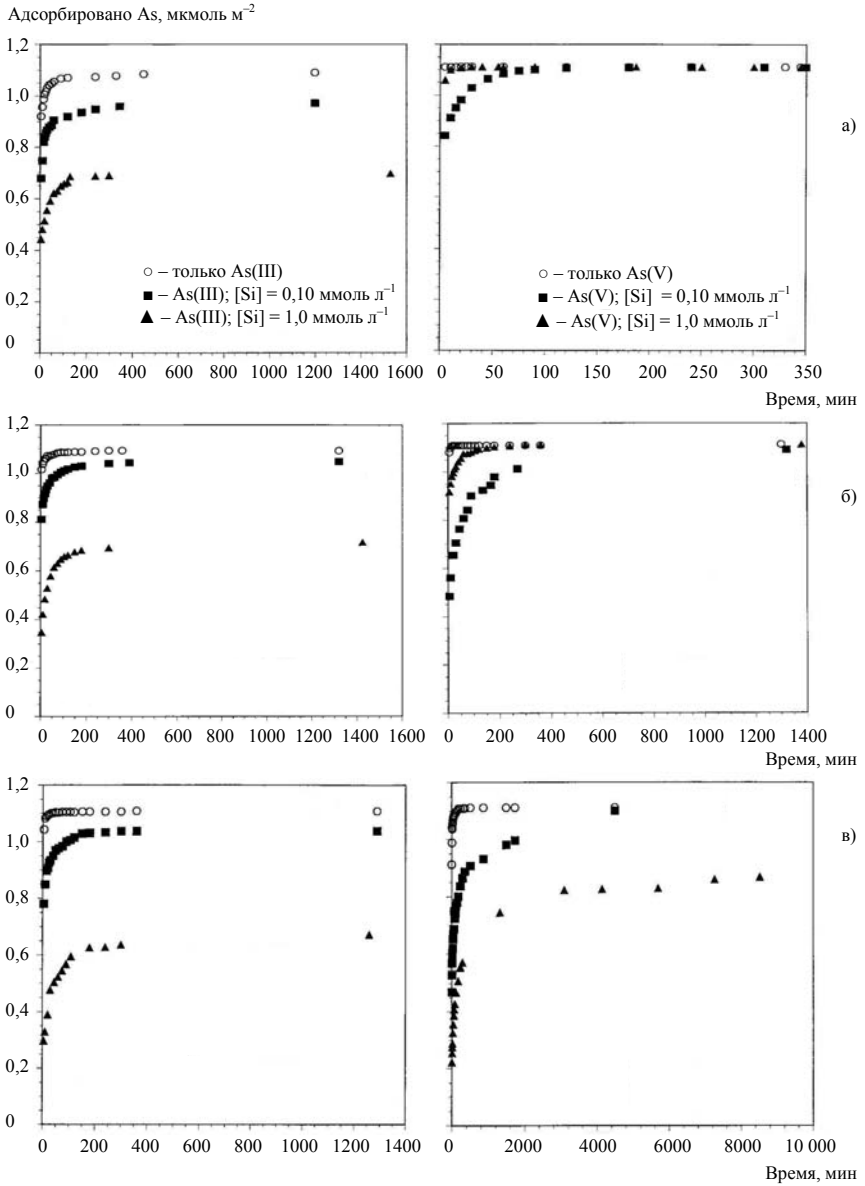

Рис. 7.9. Кинетика адсорбции As гетитом в отсутствие и в присутствии кремниевой кислоты [261]:

а) pH 4; б) pH 6; в) pH 8; [As] = 0,10 ммоль л$^{-1}$, I = 0,01 моль л$^{-1}$; суспензия гетита 1,0 г л$^{-1}$.

Снижение адсорбции как арсенита, так и арсената при высоком отношении Si / Fe приписано полимеризации кремниевой кислоты на поверхности поглотителя и эффективному блокированию участков для адсорбции мышьяка. Кроме того, адсорбированная кремниевая кислота увеличивает отрицательный поверхностный заряд поглотителя [238, 261]. Рост подвижности арсенита по сравнению с арсенатом, наблюдаемый в природных системах, можно отнести за счет присутствия адсорбированной кремниевой кислоты, которая снижает как количество, так и скорость адсорбции арсенита и, следовательно, увеличивает его потенциальную биодоступность [261].

7.3.2. Органические компоненты

В природных системах в присутствии растворенного органического вещества (РОВ) может происходить его *конкуренция* с мышьяком за адсорбционные места на поверхности поглотителя, и, как следствие, рост подвижности и биодоступности As [200]. Была изучена адсорбция мышьяка *гетитом* в присутствии гумусовой кислоты (ГК) из торфа, фульвокислоты (ФК) из речной воды и лимонной кислоты (ЛК) [90]. Исследования проводили при эквимолярных концентрациях конкурирующих компонентов в области pH от 3 до 11. Гумусовая кислота снижала адсорбцию As(V) примерно на 27% при значениях pH между 6 и 9. Фульвокислота уменьшала адсорбцию As(V) между pH 3 и 6 максимально на 17%. ЛК не оказывала никакого влияния. Последовательность снижения адсорбции As(V) соответствовала ряду: ГК > ФК > ЛК. Адсорбция As(III) уменьшалась в интервале pH от 3 до 8 в присутствии всех трех органических кислот, и порядок снижения был следующим: ЛК > ФК = ГК. Различие в диапазонах pH снижения адсорбции As(V) между ГК и ФК позволяет предположить, что с поверхностью гетита связывается более одной функциональной группы комплексных органических полимеров. При адсорбции мышьяка *ферригидритом* снижение поглощения As(V) произошло только в присутствии лимонной кислоты, а для As(III) адсорбция подавлялась в присутствии как ФК, так и ЛК. Гумусовая кислота не оказывала никакого влияния на адсорбцию As(V) и As(III) [91]. Авторы предположили, что ГК и мышьяк адсорбировались ферригидритом самостоятельно, независимо друг от друга. Наблюдаемое отличие в поглощении органических соединений гетитом и ферригидритом предполагает различие в механизмах адсорбции органических кислот. Вероятно, адсорбция на ферригидрите менее благоприятна для РОВ и осуществляется меньшим набором функциональных групп органического вещества, что выражается в низкой степени покрытия поглотителя и ослабленной силе связи с поверхностью [91].

Таким образом, относительное сродство поверхности твердой фазы к As(V) и As(III) и различная конкуренция органических лигандов в зависимости от pH могут сыграть важную роль при десорбции мышьяка и уве-

личить его биодоступность в почвенных и водных системах, где в качестве поглотителей доминируют кристаллические оксиды железа [90, 200].

В других исследованиях в присутствии природного органического вещества (ПОВ) адсорбция и арсената, и арсенита на минеральных поверхностях также снижалась [37, 90, 91, 200, 273, 274]. Влияние ПОВ на адсорбцию мышьяка зависит от источника ПОВ, а также от заряда и площади поверхности минерального поглотителя [37, 90, 91, 273, 274]. В присутствии фульвокислоты отмечено снижение адсорбции As(V) *оксидами алюминия* [273]. Эффект был наиболее выражен при значениях pH < 7, но в некоторой степени имел место даже при более высоких значениях pH. Фульвокислота ослабляла адсорбцию As(V), As(III) и метилированных форм мышьяка – $CH_3AsO(OH)_2$ и $(CH_3)_2AsO(OH)$ – *оксидами железа* в диапазоне pH 4–8 подобно ПОВ [37, 103]. Наибольшее влияние было оказано на адсорбцию As(III). Подобно сульфату и фосфату, снижение адсорбции мышьяка является результатом конкуренции между As и ПОВ за поверхностные участки.

Однако в [200] и других работах представлены доказательства в поддержку формирования устойчивых *растворимых комплексов* As–ПОВ, которые могут быть причиной снижения адсорбции мышьяка и увеличения его растворимости. Комплексообразование As и ПОВ зависело от источника ПОВ и возрастало с силой связи ПОВ с катионами металлов, особенно Fe [200].

Существует и другое представление о формировании комплексов As с ПОВ [242, 245]. Так, в [242] исследовали образцы речных вод Японии и показали, что примерно 60% As было связано с *коллоидной* материей, которая состояла, прежде всего, из органического углерода. Связь As(V) и As(III) с двумя коммерческими гумусовыми кислотами соответствовала уравнению Ленгмюра, и ПОВ значительно больше связывало арсенат, чем арсенит [245]. Эти результаты дают дополнительную информацию о комплексообразовании As с ПОВ, но остается еще много вопросов, включая роль сопутствующих активных катионов, влияние pH и зависимость комплексообразования As от физико-химических свойств природного органического вещества.

7.3.3. Кальций и магний

Некоторые растворенные формы макрокомпонентов кальция и магния повышали адсорбцию мышьяка. Например, адсорбция ионов кальция ферригидритом при pH 9 привела к росту адсорбции As(V) [226, 268], очевидно, путем увеличения положительного заряда на поверхности оксида. Добавление ионов кальция и магния к суспензиям ферригидрита устраняло часть конкурентного влияния кремния на адсорбцию As [159]. При pH > 8 присутствие ионов кальция также увеличивало адсорбцию As(V) оксидом алюминия [230].

7.4. Конкурентная адсорбция среди анионов

Конкуренция между адсорбирующимися и обменными ионами широко распространена в почвах и может в значительной степени контролировать распределение растворенных веществ. На конкуренцию влияют такие факторы: pH, концентрация раствора, природа конкурирующего иона и поглотителя [259].

Влияние конкуренции различных анионов (PO_4^{3-}, SeO_4^{2-}, SO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, VO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, HCO_3^-) на их адсорбцию рассмотрено в [26]. На рис. 7.10 показаны диапазоны сорбции оксианионов ферригидритом, рассчитанные по базе данных [64]. Расчеты были сделаны для концентрации аниона 1 мкмоль $л^{-1}$ и ферригидрита 1 ммоль $л^{-1}$ в фоновом растворе $NaNO_3$, $I = 0{,}1$ моль $л^{-1}$. Поверхность ферригидрита нейтральна при pH 8,1 – в ТНЗ. При более низком pH поверхность становится положительно заряженной сорбированными протонами, а при более высоком – заряжается отрицательно. Можно предположить, что когда с уменьшением pH поверхность станет положительной, сорбция анионов увеличится. Однако, как показано на рис. 7.10, некоторые анионы связываются поверхностью уже выше ТНЗ, когда поверхность заряжена отрицательно. AsO_4^{3-} связывается наиболее сильно, при самом высоком pH 11,5 сорбируется 50%. Таким образом, если при pH 7 все анионы присутствуют в концентрации 1 мкмоль $л^{-1}$, то поверхность ферригидрита будет охвачена преимущественно AsO_4^{3-}. Однако, если концентрации SO_4^{2-} и HCO_3^- увеличить в 1000 раз по сравнению с их обычным содержанием в подземных водах, то они тоже займут большую долю поверхностных участков и вытеснят AsO_4^{3-}. Другие растворенные вещества, не включенные в рис. 7.10, о которых известно, что они будут сорбироваться гидроксидами железа, – это H_4SiO_4 и растворенный органический углерод (РОУ). Для РОУ константы поверхностного комплексообразования неизвестны. Концентрации H_4SiO_4 одинаковы в поверхностных и подземных водах (в среднем 0,58 ммоль $л^{-1}$), и если не учитывать, что геохимический процесс изменяет концентрации, то влияние H_4SiO_4 подобно восстановлению количества участков сорбции [26].

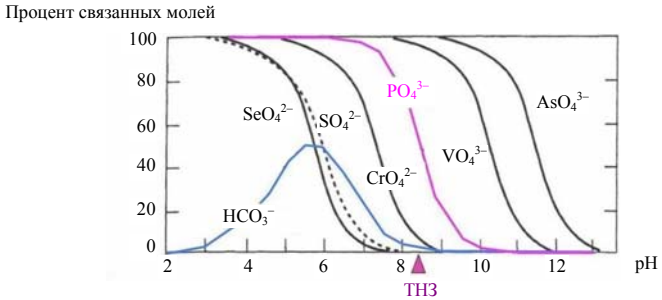

Рис. 7.10. Диапазоны сорбции оксианионов ферригидритом [26]

Сорбция HCO_3^- ферригидритом была измерена в [276], гетитом – в [255] и [258], а замещение As на $NaHCO_3$ из отложений Бангладеш показано в [20]. Из серий экспериментов ясно, что карбонат сорбируется оксидами железа и с увеличением концентрации вытесняет As. С другой стороны, в экспериментах, проведенных в колонке с зернами кварца, покрытыми оксидами железа, показано, что увеличение концентрации карбоната оказывало относительно небольшое влияние на адсорбцию As(V) [198]. Этот вывод важен, поскольку HCO_3^- мог действовать как вытеснитель As из оксидов железа, которые когда-то входили в состав речного стока, были отложены и погребены и все еще покрывали зерна отложений, составляющих водоносные горизонты, из которых откачивают подземные воды. В реке оксиды железа сорбировали As из воды с низкой концентрацией HCO_3^-. В водоносном горизонте присутствует намного больше HCO_3^-. Эксперименты [198] уникальны и охватывают и низкие, и высокие концентрации HCO_3^-, найденные в поверхностных и подземных водах. В своем исследовании авторы [26] сделали вывод, что среди всех изученных анионов на адсорбцию As *ферригидритом* и последующую десорбцию влияют концентрации HCO_3^- и PO_4^{3-}.

Эксперименты, проведенные на *гетите* и *гиббсите*, также показали конкуренцию между фосфором и мышьяком и между молибденом и мышьяком [142]. Эквимолярные концентрации фосфора снижали адсорбцию мышьяка в области pH от 2 до 11, тогда как молибден уменьшал адсорбцию мышьяка при pH < 6.

Изучена конкурентная сорбция PO_4^{3-} и AsO_4^{3-} на *филлосиликатах, оксидах металлов, синтетических органо-минеральных комплексах и образцах почв* в области pH от 4 до 8 [259]. Авторы обнаружили, что оксиды марганца, железа и титана, а также филлосиликаты, особенно богатые железом (нонтронит, железосодержащие смектиты), были более эффективны в поглощении AsO_4, чем PO_4. При молярном отношении $AsO_4^{3-} / PO_4^{3-} = 1$ на бернессите, пиролюзите, гетите, нонтроните и железосодержащем смектите сорбировалось больше мышьяка, чем фосфата. Однако на некристаллических осадках алюминия, гиббсите, бемите, аллофане и каолините сорбировалось больше фосфата, чем мышьяка [259].

Исследования [83, 106, 189] показали существенную конкуренцию между сорбцией AsO_4^{3-} и PO_4^{3-} для разнообразных *почв и оксидных минералов*. Установлено, что в почвах, которые были ранее загрязнены пестицидами с AsO_4^{3-}, применение удобрений с PO_4^{3-} увеличивало подвижность мышьяка [189].

Для изучения конкурентных процессов с участием мышьяка в [206] провели две серии экспериментов с глиной. К переменным количествам арсената добавляли постоянные количества фосфата и молибдата. Глина Cecil – *каолинит* – имела заметное сродство к As, Mo и P. Последовательность адсорбции располагалась в ряду: P > Mo > As. Величина адсорбции As, Mo и P коррелирует с содержанием в почвах гидроксидов Fe и A, по-

скольку глина Cecil, использованная в экспериментах, содержала гиббсит, гетит и гематит; вероятно, это и объясняет ее высокое сродство к As, Mo и P. Добавление P к растворенному As уменьшило количество адсорбированного As во всем изученном диапазоне концентраций (рис. 7.11). Концентрации P, указанные на рис. 7.11, – это исходные количества добавленного P. Добавление Mo к растворенному As также уменьшило адсорбцию As (рис. 7.12) [206].

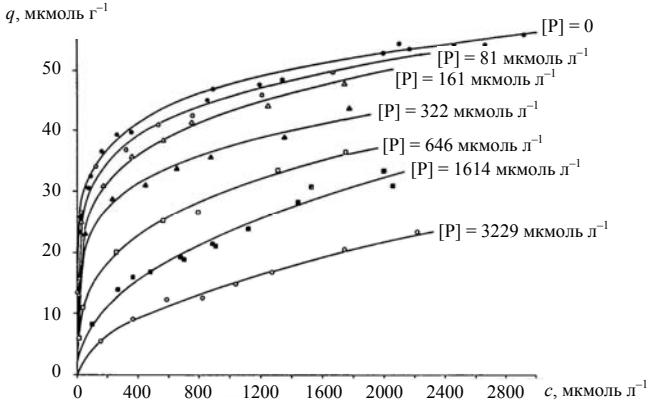

Рис. 7.11. Изотермы адсорбции арсената глиной Cecil при pH 4,5 и 298К с добавленным фосфатом [206]:

Указаны исходные концентрации фосфата (как общий P).

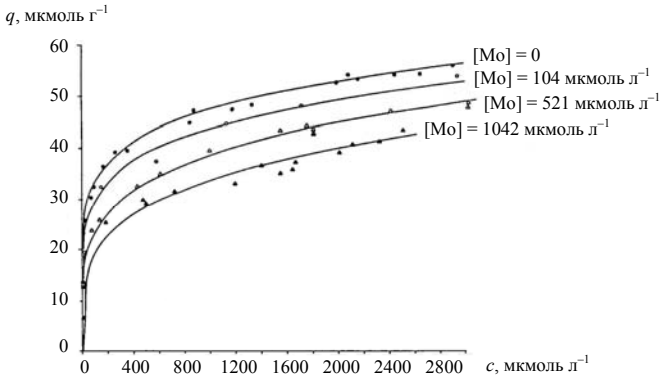

Рис. 7.12. Изотермы адсорбции арсената глиной Cecil при pH 4,5 и 298К с добавленным молибдатом [206]:

Указаны исходные концентрации молибдата (как общий Mo).

Таким образом, адсорбция арсената каолинитом подавлялась конкурентным влиянием фосфата и молибдата.

Существует общее мнение многих исследователей, что анионы AsO_4^{3-}, PO_4^{3-}, MoO_4^{3-} адсорбируются *гидроксидами* в почвах посредством некоторого типа реакции обмена лиганда [107, 182, 184], хотя есть разногласия относительно вовлеченности механизмов специфических реакций [206]. Кроме того, автор [184] предположил, что тетраэдрический фосфат может быть скоординирован с поверхностями оксида Al и в двухъядерной, и в бидентатной конфигурации, но при низких уровнях адсорбции возможна. Конкурентные уравнения этих типов базируются на гипотезе, что адсорбирующиеся разновидности реагируют с адсорбирующими поверхностями по одному механизму, т. е. действительно конкурируют за некоторую часть участков одного и того же типа. Данные на рис. 7.11 и 7.12 позволяют предположить, что имела место конкуренция, хотя механизм специфической реакции не мог действовать. Эти данные (рис. 7.11 и 7.12) очень близки по форме к расчетным изотермам конкурентной адсорбции в [164] и экспериментальным результатам [218, 219] для адсорбции органических веществ из разбавленных растворов активированным углем [206].

В исследованиях [106] по поводу конкуренции между фосфатом и арсенатом использовали *коэффициент селективности* $K_{1,2}$, равный отношению K_{L1} / K_{L2} коэффициентов уравнения Ленгмюра для индивидуальных компонентов. При pH 7 на *гетите* $K_{P,\,As} = 0{,}94$ (т. е. оба иона сорбируются почти одинаково), тогда как при низком pH арсенат был предпочтительнее фосфата, например при pH 3 $K_{P,\,As} = 0{,}62$. Однако на *гиббсите* проявляется преимущество фосфата перед арсенатом для большинства значений pH: $K_{P,\,As} = 3$ при pH 9 и $K_{P,\,As} = 5$ при pH 4–7 [165].

Конкурентную адсорбцию As(V) и P(V) K. De Brouwere и др. [55] определяли на примере 30 незагрязненных почв (см. ниже табл. 8.1 на с. 99). Для набора I использовали маркеры обоими элементами без носителя – ^{73}As и ^{32}P. Все активности скорректировали на распад. Коэффициенты распределения для As и P рассчитывали как

$$K_{\mathrm{d}} = \frac{(\gamma_0 - \gamma_f)/W}{\gamma_f / V}, \qquad (7.1)$$

где γ_0 – общая активность в исходном растворе (сигналов в минуту, cpm), γ_f – активность в конечном растворе (cpm), V – объем раствора (мл), W – сухой вес почвы (г).

Принимая, что As(V) и P(V) адсорбируются одним типом сорбционных участков, можно рассчитать коэффициент селективности ^{73}As(V) относительно ^{32}P(V) как отношение двух значений K_{d} (в отличие от отношения значений K_{L} в [106]):

$$^{As}{}_{P}K_c = \frac{K_d(^{73}As)}{K_d(^{32}P)}$$

На седьмые сутки значения $^{As}{}_{P}K_c$ располагались в диапазоне от 0,20 до 3,13 (в среднем 1,05) и наблюдалась отрицательная корреляция между $^{As}{}_{P}K_c$ и степенью насыщенности фосфором (r = –0,66) (рис. 7.13). Эту тенденцию можно объяснить насыщением фосфором связывающих участков с более высокой энергией, что показывает модель сорбции, включающая два типа связывающих участков (см. раздел 8.2). В [226] также заключили, что конкурентное влияние P на сорбцию As(V) зависит от числа доступных участков сорбции и степени их насыщенности этими двумя анионами.

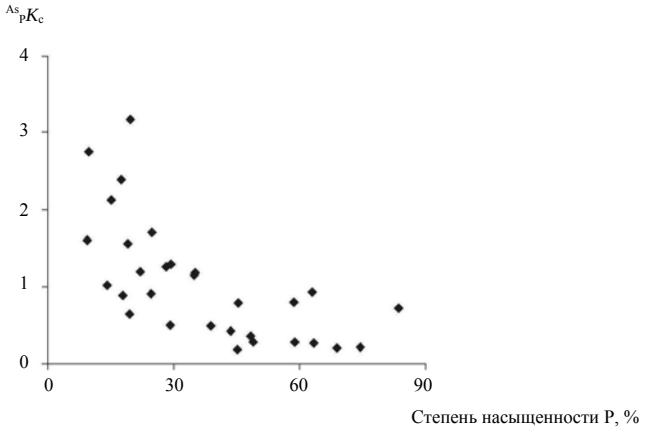

Рис. 7.13. Коэффициент селективности As(V) относительно P для адсорбции тридцатью луговыми почвами [55]

8. ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ ПОГЛОТИТЕЛЯ НА АДСОРБЦИЮ МЫШЬЯКА

8.1. Площадь поверхности

Для адсорбции As *глинистыми минералами* важным фактором может быть площадь поверхности. Так *монтмориллонит* адсорбировал примерно вдвое больше As(III) и As(V), чем *каолинит*, благодаря в 2,5 раза большей поверхности [77, 84]. В экспериментах, использующих слабоокристаллизованный каолинит с площадью поверхности сопоставимой с монтмориллонитом, количество адсорбированного As(V) было таким же [84]. *Галлуазит* и *хлорит* адсорбировали As(V) намного сильнее, чем каолинит, *иллит* и монтмориллонит [134]. Авторы приписали это поведение значительно большей площади поверхности весьма неупорядоченного галлуазита. Использованный хлорит был богат железом, что, возможно, обеспечило дополнительные поверхностные функциональные группы на участках Fe–OH.

Однако, как показано в [141], площадь поверхности не всегда является хорошим индикатором адсорбции As(V) глинистыми минералами. Авторы нашли, что каолинит (9,1 $м^2$ $г^{-1}$) адсорбировал As(V) на 30% больше, чем иллит (18,6 $м^2$ $г^{-1}$), и на 50% больше, чем монтмориллонит (24,2 $м^2$ $г^{-1}$). Сравнение адсорбции As(V) гетитом (44 $м^2$ $г^{-1}$) и гиббситом (45 $м^2$ $г^{-1}$) при равном исходном содержании твердого и растворенного As(V) показало, что между pH 5 и 9 гиббсит адсорбировал примерно на 17% меньше As(V), чем гетит [142]. В [106] получили в четыре раза бóльшую адсорбцию As(V) гетитом (60 $м^2$ $г^{-1}$), чем гиббситом (31 $м^2$ $г^{-1}$), между pH 5 и 9. Если исходное содержание водной и твердой фазы As(V) для этих экспериментов нормализовать к площади поверхности, то обе исходные суспензии будут содержать As(V) в количестве около 4 мкмоль $л^{-1}$ $м^{-2}$ гетита или гиббсита. Эти результаты означают, что не только площадь поверхности определяет число реактивных участков поверхностного комплексообразования [230].

8.2. Адсорбция As(V) в незагрязненных почвах

8.2.1. Пример регрессионного анализа

K. De Brouwere и др. [55] пытались прогнозировать распределение As между твердой фазой и раствором на основе свойств поглотителя и pH. Была

изучена адсорбция As(V) в суспензиях для 30 незагрязненных луговых почв Фландрии (0–10 см, pH 4,4–6,6) при следовых концентрациях радиоактивного As. Образцы отбирали из незагрязненного поверхностного слоя. Почвы были выбраны так, чтобы охватить главные структурные классы и сельскохозяйственные регионы (табл. 8.1).

Определены значения коэффициента распределения As(V) (см. уравнение 7.1). На седьмые сутки для всех почв K_d адсорбции As(V) варьировал между 14 и 4435 л кг$^{-1}$ (в среднем 299 л кг$^{-1}$).

Проведены анализ простой регрессии и пошаговый анализ множественной регрессии для прогнозирования зависимости K_d ^{73}As(V) от параметров почвы (содержание углерода, ЕКО, содержание глины, оксалат-экстрагируемых Al, Fe и P) и pH [55]. Все параметры (кроме pH) были преобразованы в логарифмы, чтобы аппроксимировать нормальное распределение. Коэффициенты детерминации (R^2) простой регрессии представлены в табл. 8.2. Содержание *оксалат-экстрагируемого Fe* объясняет 63% изменчивости $\log K_d$ As(V) (рис. 8.1). Роль Fe-оксидов как As-адсорбирующих компонентов обсуждалась выше (см. раздел 5.1). Пошаговая множественная регрессия улучшила прогноз K_d после введения P_{ox} как второй независимой переменной:

$$\log K_d = 0{,}37 + 2{,}11 \log Fe_{ox} - 1{,}45 \log P_{ox}; \qquad R^2 = 0{,}855, \qquad (8.1)$$

где Fe_{ox} и P_{ox} – количество оксалат-экстрагируемых Fe и P (ммоль кг$^{-1}$), соответственно.

Отрицательное влияние *оксалат-экстрагируемого* P(V) на K_d ^{73}As(V) можно объяснить конкуренцией фосфата с арсенатом за сорбцию на сходных связывающих участках (см. раздел 7.4).

Влияние фосфора иллюстрируют изотермы адсорбции As(V) для трех почв без добавления и с добавлением фосфора (200 мг кг$^{-1}$) (рис. 8.2). При добавлении P значения K_d адсорбции As уменьшаются. Изотермы адсорбции

Таблица 8.1

Некоторые характеристики изученных почв [55]

Значения	$As_{общ}$, мг кг$^{-1}$	C, г кг$^{-1}$	pH ($CaCl_2$)	ЕКО, смоль кг$^{-1}$	Глина, г кг$^{-1}$	Fe_{ox}[(1)], ммоль кг$^{-1}$	Al_{ox}[(1)], ммоль кг$^{-1}$	P_{ox}[(1)], ммоль кг$^{-1}$	СНФ[(2)], %
Минимум	н. о.[(3)]	12	4,2	5,1	12	23	15	4	9
Максимум	н. о.	120	7,2	60,3	354	292	69	33	84
Медиана	н. о.	24	5,1	10,8	92	53	42	17	32

[(1)] Оксалат-экстрагируемый.
[(2)] Степень насыщенности фосфором.
[(3)] н.о. – не определяли.

Таблица 8.2

Коэффициент детерминации (R^2) простой регрессии K_d адсорбции для тридцати незагрязненных почв (n = 30, 7 сут приведения в равновесие) [55]

Свойство почвы	Log $K_d(^{73}As)$
Log Fe_{ox} [(1)]	0,630***[(3)]
Log P_{ox}	0,132*[(4)]
Log $Ox_{свободн.}$ [(2)]	0,607***
Log Al_{ox}	н. з.[(5)]
Log $(Al_{ox} + Fe_{ox})/2$	0,413***
Log содержания глины	0,273***
Log ЕКО	0,212*
Log C	н. з.
pH	н. з.

[(1)] $_{ox}$ – оксалат-экстрагируемый.
[(2)] $Ox_{свободн.} = (Al_{ox} + Fe_{ox}) / 2 – P_{ox}$.
[(3)] Значимо на уровне P = 0,001 (см. табл. 1.3).
[(4)] Значимо на уровне P = 0,05.
[(5)] н. з. – незначимо на уровне P = 0,05.

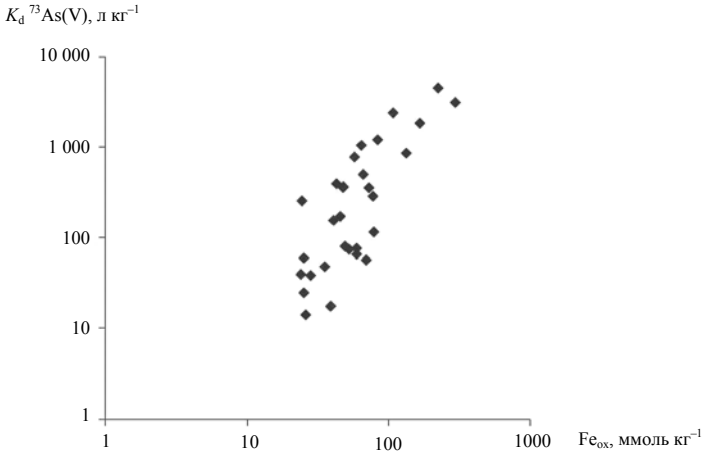

Рис. 8.1. K_d ^{73}As(V) для 30 незагрязненных почв [55]

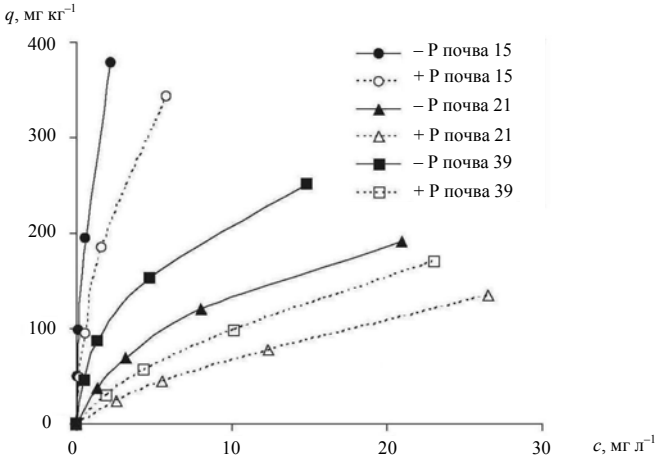

Рис. 8.2. Изотермы адсорбции As(V) для трех незагрязненных почв [55]:

–P – без добавления фосфора; +P – с добавлением фосфора, 200 мг кг$^{-1}$; содержание оксалат-экстрагируемого Fe: 162 ммоль кг$^{-1}$ для почвы 15, 68 ммоль кг$^{-1}$ для почвы 21 и 70 ммоль кг$^{-1}$ для почвы 39.

можно представить уравнениями Ленгмюра и определить связывающую способность (максимум адсорбции) почв, которая является наибольшей для почвы 15, содержащей также максимальное количество аморфных оксидов Fe и Al. На сорбцию ^{73}As сильнее влияет сорбция добавленного носителя As(V), чем эквимолярная адсорбция P(V) (рис. 8.3). Эти данные подтверждают, что As(V) и P (V) сорбируются на сходных связывающих участках (см. раздел 7.4), но часть этих участков оказывает большее предпочтение мышьяку [142].

Значение K_d ^{73}As(V) варьировало до 2,5 раз при pH между 3,5 и 7,5 (рис. 8.4). Это различие невелико по сравнению с более чем 100-кратной изменчивостью K_d As(V) среди 30 изученных почв и объясняет, почему *pH не был значимым фактором* в описанной выше регрессионной модели. Сорбция As(V) не увеличивается со снижением pH, как прогнозировалось по электростатическим взаимодействиям с поверхностями оксидов. Влияние pH на формы As(V) (т. е. на его заряд) противоположно влиянию pH на поверхность оксида, и это может объяснить максимальную адсорбцию ^{73}As(V) для представленных на рис. 8.4 трех почв при pH 6,6–7,3, когда $H_2AsO_4^-$ и $HAsO_4^{2-}$ являются основными формами As(V). При таком pH доминирует форма $HAsO_4^{2-}$, которая скорее адсорбируется положительно заряженными оксидами, т. е. при pH между 6,6 и 7,3 40–80% As(V) присутствуют в виде $HAsO_4^{2-}$. Однако при более высоких значениях pH сорбция $HAsO_4^{2-}$ менее предпочтительна, поскольку оксиды заряжены менее положительно.

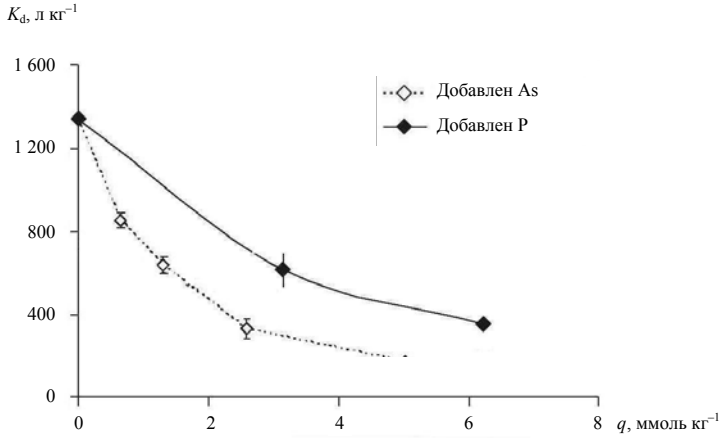

Рис. 8.3. Значения K_d ^{73}As(V) (± стандартная ошибка) для почвы 15 при изменении количества свежеадсорбированного носителя As [55]:

Содержание оксалат-экстрагируемого Fe 162 ммоль кг$^{-1}$; pH 5,0.

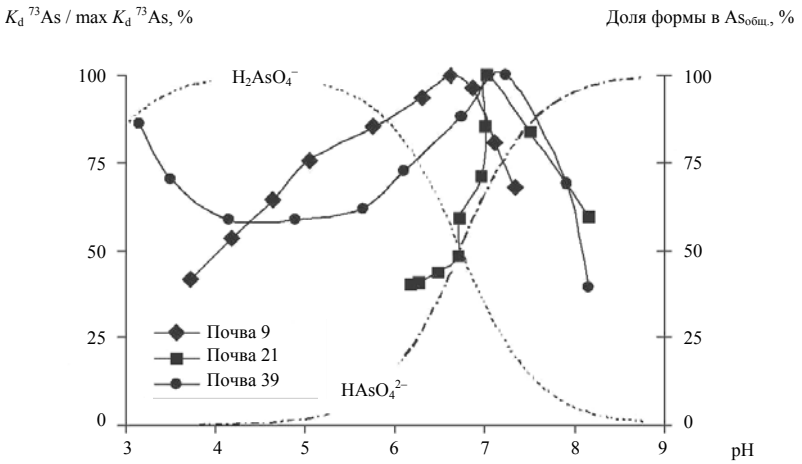

Рис. 8.4. Значения K_d ^{73}As(V) для трех незагрязненных почв при изменении pH [55]:

Состав форм As(V) показан как функция pH.

В работе [55] сообщается о различных моделях адсорбции As почвами или экспериментальными системами. Чтобы описать сорбцию As цельными почвами, в [266] представили *эмпирическую модель*, прогнозирующую концентрацию As в почвенном растворе на основе его экстракции из почвы с $(NH_4)_2SO_4$. В [56] построили эмпирическую модель, где K_d As прогнозируется по трем свойствам почвы: потеря при прокаливании и содержание гидроксидов Al и Fe. В [251] разработали *механистическую модель* (т. е. не учитывающую в достаточной мере изменчивость геохимических условий) растворимости арсената на основе конкуренции между подвижным арсенатом и фосфатом за адсорбцию на Fe-оксидах. В этой модели коэффициент селективности As относительно P подогнан для двух независимых переменных: pH и ионная сила. Однако указанная модель применялась только к искусственно загрязненной почве (через 818 суток после маркировки изотопами), а не к почвам, загрязненным в полевых условиях.

8.2.2. Применение модели с двумя типами участков

K. De Brouwere и др. [55] прогнозировали распределение As(V) между твердой и жидкой фазами с помощью механистической модели. Вначале предполагалось, что это распределение As происходит между обратимо сорбированной фазой и раствором. Для прогнозирования значений K_d адсорбции As(V) была использована модель адсорбции с двумя участками, разработанная для фосфора [254]. Принято, что участками сорбции As(V) были оксалат-экстрагируемые оксиды Al и Fe. Хотя для изученных незагрязненных почв K_d адсорбции ^{73}As(V) значимо коррелировал с Fe-оксидами, но не с оксидами Al (см. уравнение 8.1), в [136] и других работах также рассматривалась роль оксидов и Al, и Fe в адсорбировании As. Неоднородность участков для сорбции учитывали в виде предположения, что сорбция происходит на двух группах связывающих участков. Эта неоднородность очевидна из рис. 7.13, но не очевидна из изотермы адсорбции As (рис. 8.3). Первый тип связывающих участков имеет бóльшую селективность для As(V), чем второй. Число участков сорбции с высокой селективностью рассматривается как доля f общего количества участков сорбции. Авторы [55] определили f как половину суммы концентраций оксалат-экстрагируемых Fe и Al (ммоль кг$^{-1}$), поскольку было установлено [142], что оба элемента используют одни и те же участки сорбции. На рис. 8.5 показаны значения K_d As(V), прогнозированные по модели с двумя участками, подогнанной к наблюдавшимся значениям для 30 почв [55]. Получена хорошая корреляция между прогнозными и наблюдавшимися значениями K_d (r = 0,83). Модель с двумя участками лучше прогнозирует уменьшение K_d ^{73}As с увеличением адсорбции As для почвы 15, чем модель с одним участком, которая прогнозирует намного меньшее снижение K_d ^{73}As (рис. 8.6) [55].

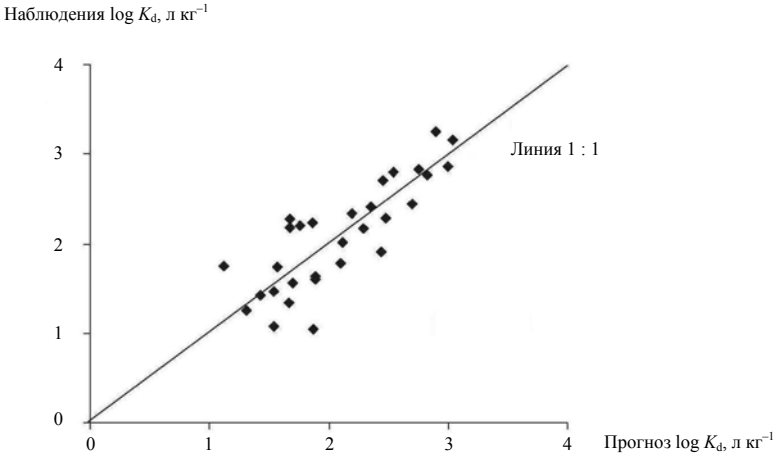

Рис. 8.5. Наблюдавшиеся и прогнозные значения K_d ^{73}As(V) для тридцати незагрязненных луговых почв [55]:

Расчеты сделаны по модели с двумя участками, в которой содержания Fe_{ox}, Al_{ox} и P_{ox} используются как входные переменные.

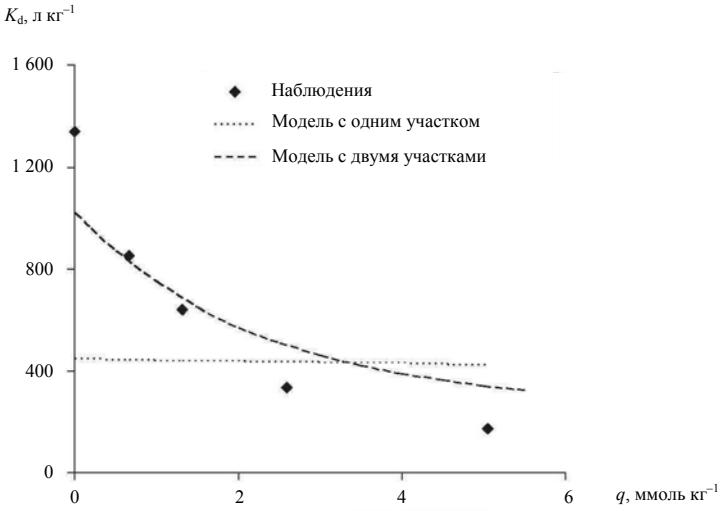

Рис. 8.6. Наблюдавшиеся и прогнозные (модели с одним и двумя участками) значения K_d ^{73}As(V) для почвы 15 с различными количествами свежеадсорбированного носителя As [55]

8.3. Адсорбция мышьяка в загрязненных почвах

8.3.1. Регрессионный анализ

Для загрязненных почв и пород особенно важен прогноз значений K_d, так как адсорбция и миграция загрязняющих компонентов тесно связаны: адсорбция замедляет миграцию с водным потоком. В исследовании K. De Brouwere и др. [55] использовали 27 поверхностных образцов (0–10 см) с различных участков в Бельгии, загрязненных тяжелыми металлами. Значение K_d адсорбции As для изученных почв изменялось от 11 до 2332 л кг$^{-1}$. Значения K_d десорбции As располагались в диапазоне от 108 до 118 000 л кг$^{-1}$, который на порядок шире. Пошаговая множественная регрессия между K_d адсорбции ^{73}As (K_d ^{73}As) и параметрами почвы привела к эмпирической модели:

$$\log K_d\ ^{73}\mathrm{As} = -0{,}19 + 1{,}49 \log ((\mathrm{Al_{ox}} + \mathrm{Fe_{ox}}) / 2), \qquad R^2 = 0{,}55,$$

а между переменными почв и K_d десорбции (K_d As) – к модели:

$$\log K_d\ \mathrm{As} = 0{,}71 + 1{,}68 \log ((\mathrm{Al_{ox}} + \mathrm{Fe_{ox}}) / 2), \qquad R^2 = 0{,}58.$$

Таким образом, значения K_d адсорбции и десорбции коррелировали с одними и теми же свойствами почвы. Пошаговая множественная регрессия показала, что содержание $\mathrm{Fe_{ox}} + \mathrm{Al_{ox}}$ является единственной значимой переменной ($P < 0{,}05$) [55].

Для выявления свойств почв и поровых вод, позволяющих прогнозировать коэффициенты распределения тяжелых металлов в загрязненных почвах, в [116] получили полевые коэффициенты распределения As для 20 почв Нидерландов и построили уравнение регрессии, которое показало сильную связь только с одной из семи рассмотренных характеристик твердой фазы и порового раствора – гидроксидом железа:

$$\log K_d\ \mathrm{As} = 1{,}52 + 0{,}99 \log \mathrm{Fe_{ox}}, \qquad R^2 = 0{,}85.$$

8.3.2. Влияние pH на K_d мышьяка

Влияние pH на изменение K_d в загрязненных почвах на территории химического завода в Tacoma, WA (США), исследовали в [147]. Шлейф мышьяка в подземных водах, образовавшийся из отходов арсенита на территории химического завода, простирался до берега канала Hylebos. Шлейф характеризовался высоким pH и высокой концентрацией кремния. Значения K_d мышьяка в водоносном горизонте (пески) снижались по крайней мере десятикратно с увеличением pH от 8,5 до 11. По образцам кернов были рассчитаны полевые значения K_d, приведенные в табл. 8.3. Эти значения представлены на рис. 8.7 относительно pH поровых вод.

Таблица 8.3

Содержание мышьяка в твердой фазе и концентрации в растворе в образцах кернов [147]

Керн	Глубина, м	Содержание As в твердой фазе, г кг$^{-1}$	Концентрация As в поровых водах, мг л$^{-1}$	pH поровых вод	K_d, мл г$^{-1}$
R	2,5	0,502	206,5	н. о.[1]	2,43
	2,6	0,444	195,2	»	2,27
	2,8	0,366	186,1	»	1,97
	2,9	0,184	315,8	»	0,58
	3,1	0,155	409,1	»	0,38
	6,7	0,0357	73,9	»	0,48
	6,9	0,0196	40,1	»	0,49
	7,0	0,0207	102,2	»	0,20
	7,2	0,0185	86,9	»	0,21
	7,3	0,0182	67,2	»	0,27
S	6,2	0,195	212,2	8,48	0,92
	6,4	0,0995	69,3	8,39	1,44
	6,5	0,0699	39,7	8,42	1,76
	6,7	0,0836	39,1	8,37	2,14
	6,8	0,106	40,3	8,30	2,63
	7,0	0,0941	60,0	8,41	1,57
	7,1	0,102	56,8	8,39	1,80
	7,3	0,0412	131,1	9,73	0,31
	7,9	0,0343	180,3	10,40	0,19
	8,0	0,0318	269,4	10,50	0,12
T	6,4	0,712	110,2	9,94	6,46
	6,5	0,567	145,1	10,10	3,91
	6,7	0,329	167,1	9,89	1,97
	7,0	0,183	419,2	10,00	0,44
	7,2	0,201	472,0	10,40	0,42
	7,3	0,122	595,1	10,60	0,21
	7,5	0,0879	632,0	10,80	0,14
	7,7	0,289	420,0	10,80	0,69
	7,8	0,106	550,4	11,00	0,19
	8,0	0,157	556,3	10,80	0,28

[1] н. о. – не определяли.

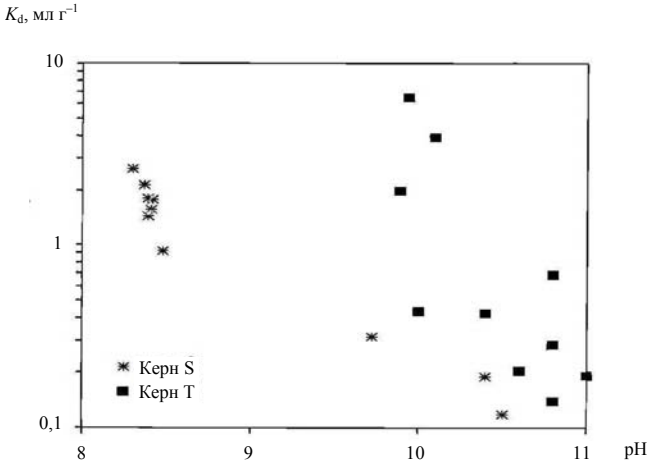

Рис. 8.7. График K_d As относительно pH, определенный по образцам кернов из промежуточного водоносного горизонта [147]

Разброс данных K_d при фиксированном pH может быть обусловлен изменчивостью окислительно-восстановительных условий.

9. КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ МЫШЬЯКА AS(V) ОКСИДАМИ ЖЕЛЕЗА

9.1. Соосаждение и адсорбция

Для принятия правильных решений относительно загрязнения арсенатом почвенной и водной среды необходимо иметь достаточно полное представление о механизмах его сорбции и десорбции в течение длительных периодов времени. Для понимания процессов адсорбции требуется представление о кинетике реакций на поверхности раздела твердой и жидкой фаз. Из-за важности ферригидрита как адсорбента в водных системах [54] чаще всего изучают кинетику адсорбции арсената ферригидритом.

Лабораторные исследования адсорбции ионов на оксидах железа обычно проводят, добавляя адсорбируемый ион к суспензии после того, как Fe(III) был *осажден и выдержан* в течение заданного периода времени (от нескольких часов до нескольких суток). Период выдерживания оставляет некоторое время для коагуляции и роста кристаллитов оксида – слабоокристаллизованных первичных структур. Оба эти процесса снижают число адсорбционных участков. Рост кристаллитов уменьшает количество участков вследствие увеличения числа общих вершин диоктаэдрических цепей и длины цепи [263]. Когда формируются агрегаты, адсорбционные участки на поверхностях кристаллитов оказываются погребенными внутри больших групп частиц [269]. Адсорбируемые ионы, добавленные к водной фазе после осаждения гидроксида железа, будут сначала реагировать с поверхностными участками, расположенными на кристаллитах у внешней поверхности агрегатов. Однако, прежде чем будет получена устойчивая концентрация адсорбируемых ионов, ион должен диффундировать к участкам поверхностей внутри агрегатов. Таким образом, после начального периода быстрой адсорбции скорость поглощения может ограничиваться диффузией в пределах агрегатов [80].

На примере синтетического ферригидрита, состоящего из кристаллитов-октаэдров Fe(III) с общими ребрами и вершинами подобно структуре гетита или акагенеита, показано, что при благоприятных условиях кристаллиты быстро агрегируют и срастаются, формируя студенистые скопления размером 100 нм и более, и быстро осаждаются из воды. Агрегаты состоят из кластеров, содержащих от сотен до тысяч кристаллитов, слабо

удерживаемых силами Ван-дер-Ваальса [80]. Кроме того, реорганизация или переупорядочивание частиц после некоторого выдерживания повышает упорядоченность осадка и увеличивает число связанных октаэдров железа и средний размер кристаллитов [263].

Сорбцию As(V) *в ходе осаждения* гидроксида железа часто называют общим термином «соосаждение», которое, в принципе, может включать как формирование фаз, содержащих As(V) в структуре, так и адсорбцию As(V) в виде примеси на поверхности [80]. Когда сорбируемый ион присутствует в растворе в ходе гидролиза и осаждения гидроксида железа, Fe(III), он может сорбироваться поверхностями кристаллитов прежде, чем сформируются агрегаты. В этом случае, во-первых, число адсорбционных участков намного больше, что увеличивает адсорбционную способность и реактивность поверхностей кристаллитов. Во-вторых, скорость адсорбционного процесса уже не ограничивается диффузией в агрегаты или группы, и адсорбция быстрее приближается к равновесию. В-третьих, присутствие адсорбированных ионов может влиять на скорости коагуляции и роста кристаллитов [23, 45, 175]. Подобный эффект посторонних ионов наблюдался для других адсорбирующих поверхностей типа кварца и органических молекул [45]. Когда осадок выдерживается, рост кристаллитов и увеличенное количество общих вершин октаэдров Fe вызывают десорбцию ионов, которые не могут включиться в устойчивую трехмерную структуру [80].

9.2. Кинетика адсорбции

Адсорбция мышьяка, если она в большей степени является ионообменной реакцией, должна протекать быстро (реакции хемосорбции обычно медленнее) [210]. На основе макроскопических подтверждений (например, изменений концентрации в растворе) временну́ю зависимость сорбции иона минеральными поверхностями часто характеризуют как процесс с двумя шагами [54, 228]: быстрое поглощение и медленные процессы.

В работе C. C. Fuller и др. [80] зависимость адсорбции As(V) от времени изучали в серии экспериментов, когда ферригидрит синтезировали с последующим выдерживанием системы в течение некоторого времени при постоянном pH. Временна́я зависимость адсорбции As(V) ферригидритом *после синтеза* показана на рис. 9.1. Начальное поглощение происходило в пределах времени, требуемого для отбора образца, т. е. < 5 мин. После первого отбора адсорбция As(V) проходила с уменьшающейся скоростью. Медленная адсорбция продолжалась по меньшей мере 192 ч. Адсорбция была больше при pH 8, чем при pH 9, как наблюдали также в [192].

В системах, где As(V) уже присутствовал в ходе гидролиза и *осаждения* Fe(III), наблюдалась значительно бо́льшая сорбция, чем в экспериментах по адсорбции после синтеза при аналогичных условиях (рис. 9.2). В результатах этих экспериментов наблюдались значимые различия: если после

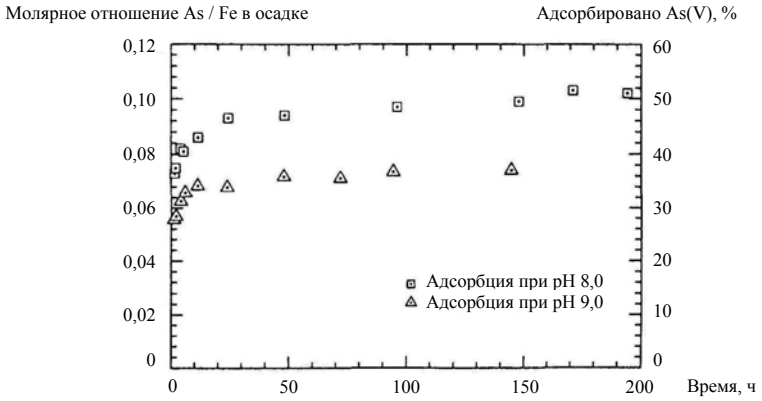

Рис. 9.1. Скорость адсорбции As(V) ферригидритом при pH 8,0 и 9,0 [80]:

$[As(V)_{общ.}] = 1 \times 10^{-4}$ моль л$^{-1}$, $[Fe(III)_{общ.}] = 5 \times 10^{-4}$ моль л$^{-1}$, $[NaNO_3] = 0{,}1$ моль л$^{-1}$, атмосфера O_2–N_2; молярное отношение As(V) к Fe(III) в осадке и процент поглощения общего As(V) представлены как функции времени после добавления As(V). Перед добавлением As(V) ферригидрит был осажден и выдержан 24 ч при экспериментальном pH (8,0 или 9,0).

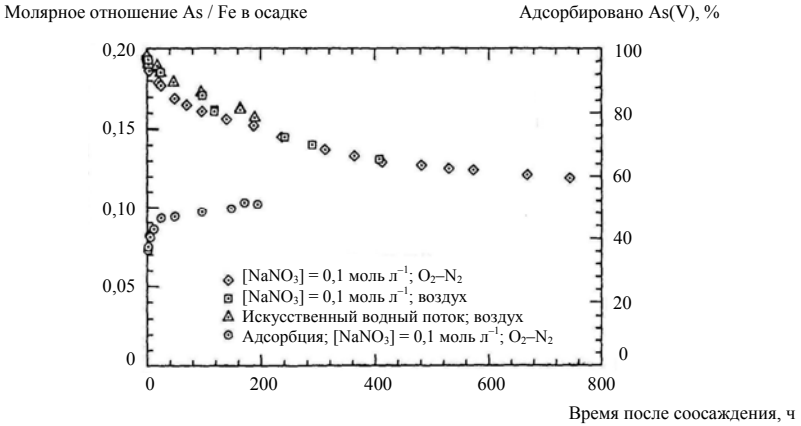

Рис. 9.2. Содержание As(V) в соосадке ферригидрита при pH 8,0 как функция времени после осаждения [80]:

Концентрации общих As и Fe см. при рис. 9.1. Для сравнения показана скорость адсорбции As(V) ферригидритом при pH 8,0 (см. рис. 9.1).

синтеза ферригидрита мышьяк As(V) продолжал адсорбироваться в течение нескольких суток, то в ходе соосаждения сорбция достигала макси-

мума за минуты (рис. 9.2) Последующее выдерживание соосадков приводило к медленному выделению As(V) в водную фазу.

Наблюдения за кинетикой адсорбции As(V) ферригидритом показали, что при идентичных условиях начальное поглощение As(V) было значительно больше в экспериментах *с соосаждением*, чем при адсорбции *после синтеза* (рис. 9.2, 9.3). Хотя в этих экспериментах адсорбированное количество было различным, спектроскопические результаты не показали никаких значимых отличий в способе связывания арсената [263]. В каждом случае арсенат прежде всего включался в двухъядерный комплекс внутренней сферы с атомами железа. Обычно были связаны более двух вершин тетраэдра арсената, позволяя предположить, что арсенат мог формировать мостики между кристаллитами ферригидрита. Монодентатные комплексы объясняли не более 30% связей [263].

В экспериментах *после синтеза* на начальную адсорбцию As(V) влияет время выдерживания ферригидрита перед началом эксперимента (рис. 9.4). Это вероятно вызвано ростом кристаллитов при выдерживании, который уменьшает площадь поверхности и концентрацию поверхностных участков на единицу массы осадка. Из-за формирования агрегатов в ходе выдерживания могут дополнительно удаляться поверхностные участки.

В экспериментах *с соосаждением* большее число поверхностных участков на кристаллитах становится доступным прежде, чем могут начаться процессы коагуляции и роста кристаллитов, и это объясняет бóльшую

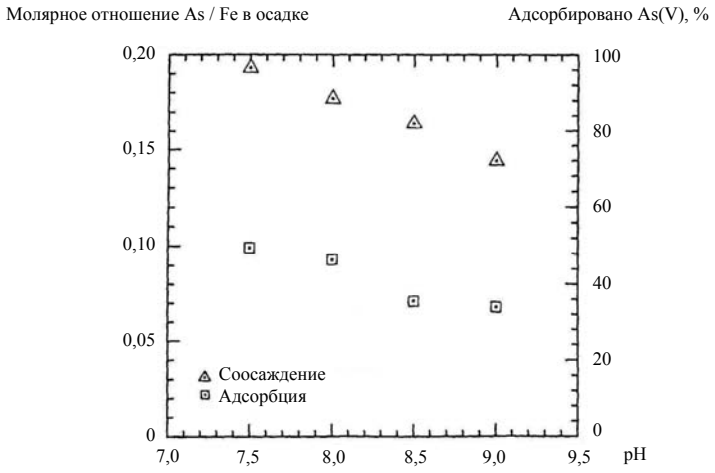

Рис. 9.3. Адсорбционная плотность As(V) как функция pH в экспериментах по соосаждению и адсорбции через 24 ч после добавления As(V) [80]:

Условия систем см. при рис. 9.1

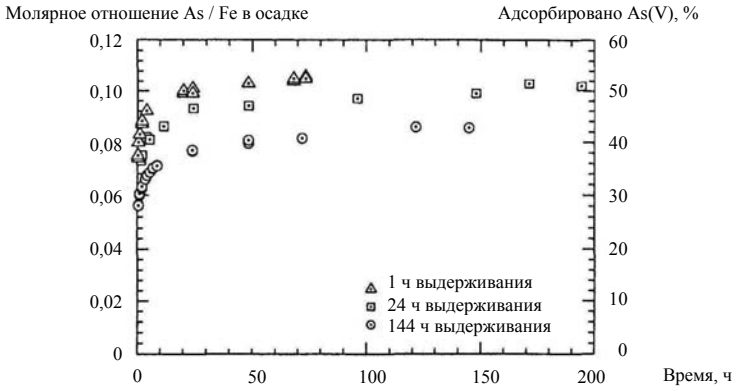

Рис. 9.4. Скорость адсорбции As(V) ферригидритом при pH 8,0 как функция времени выдерживания ферригидрита перед добавлением As(V) [80]:

До добавления As(V) ферригидрит выдерживали при pH 8,0; условия систем см. при рис. 9.1.

адсорбцию арсената, наблюдаемую в ходе соосаждения. В экспериментах *после синтеза* в течение первых 24 ч реакции адсорбция арсената постепенно увеличивалась, тогда как в экспериментах с соосаждением она со временем уменьшалась (см. рис. 9.2), т. е. As(V) частично выделялся обратно в раствор. Эти наблюдения согласуются с гипотезой, что в экспериментах с соосаждением были достигнуты максимумы адсорбции мышьяка.

Автор [130] также отметил в анаэробных озерных водах значительно бóльшую сорбцию следовых металлов в ходе медленного окисления двухвалентного железа, чем при сорбции металлов, добавленных после осаждения. На поверхностную реактивность природных ферригидритов может также влиять адсорбция силиката, органических анионов и других ионов, присутствующих в ходе их формирования.

И при соосаждении, и в адсорбционных экспериментах в диапазоне pH от 7,5 до 9 адсорбция As(V) уменьшалась почти в линейном соотношении с повышением pH (см. рис. 9.3, а также [79]).

Отметим, что в природных условиях As(V) часто соосаждается с гидроксидами железа [80]. Например, в ручье Whitewood As(V) соосаждается с ферригидритом, когда анаэробные подземные воды, содержащие высокие концентрации растворенного Fe(II) и As, разгружаются в кислородосодержащий поток [79]. Соосаждение может также происходить, когда кислые шахтные воды с высоким содержанием Fe смешиваются с кислородосодержащими проточными водами [156]; в морских и озерных отложениях, где двухвалентное железо диффундирует в кислородосодержащие зоны поверхностных отложений [12, 190]; в потоках и озерах с циклами

фоторедукции и переосаждения гидроксидов железа [155] и как результат циркуляции в стратифицированных озерах [250].

Некоторые исследователи считают, что на поверхности ферригидрита формируются поверхностные осадки фосфата и арсената [64, 256]. Однако спектроскопические результаты ясно показали, что в ходе экспериментов по соосаждению или адсорбции после синтеза в течение первых семи недель выдерживания никакие твердые фазы не формировались [263]. Не зафиксировано и образование связей As–O–As, а длина связи As–O–Fe и координационные числа значительно отличались от наблюдавшихся для скородита – $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$. Поэтому предположение, что концентрации растворенного арсената в поверхностных водах управляются формированием серии твердых растворов с арсенатом железа и ферригидритом как конечных фаз [75, 76], не подтверждается: такая структура обязательно должна была бы включать тетраэдры арсената в диоктаэдрические цепи железа, связанные общими вершинами [263]. Вместо этого арсенат и фосфат, вероятно, связываются путем поверхностной координации (адсорбции) [80]. Важно обратить внимание, что эти выводы базируются на экспериментах, проведенных в околонейтральных или слабощелочных растворах при ионной силе 0,02 или выше. При более кислых условиях могут формироваться другие твердые фазы (см. далее раздел 14).

9.3. Влияние природы адсорбирующей поверхности оксида на кинетику адсорбции

Природа адсорбирующей поверхности играет важную роль в адсорбции мышьяка и поэтому влияет на ее кинетику. Например, в [66] главными свойствами почвы, определяющими скорость сорбции арсенита, были концентрация Fe-оксидов и pH. В целом, адсорбция мышьяка происходит быстрее при более низком pH и замедляется с его повышением, особенно при pH > 7. Подобно любой другой физической или химической реакции кинетика адсорбции мышьяка зависит от концентраций адсорбента и адсорбирующей поверхности [66, 210]. M. Pigna и др. исследовали влияние минералогического состава поглотителя и его поверхностных свойств, а также количества добавленного As(V) на кинетику его сорбции оксидами металлов [193] (см. раздел 6.3). В качестве сорбентов были выбраны ферригидрит, гетит, гиббсит и некристаллический $Al(OH)_3$. Результаты показали, что при низком покрытии поверхности (50%) сорбируется большее количество мышьяка (рис. 9.5), а полная (100%) сорбция As(V) быстрее всего достигается на ферригидрите – за 8 часов (рис. 9.6). На гиббсите, некристаллическом $Al(OH)_3$ и гетите это происходило после 24 часов. Тренды кинетики сорбции для всех поглотителей показаны на рис. 9.7. Арсенат сорбировался за 10 мин от 37,9 до 71,8%, и количество сорбированного

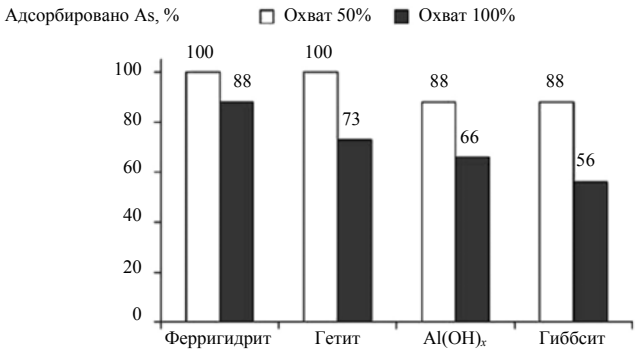

Рис. 9.5. Адсорбция арсената при pH 6,0 на ферригидрите, гетите, некристаллическом гидроксиде алюминия ($Al(OH)_x$) и гиббсите [193]:

Продолжительность реакции 1 ч; конечный охват поверхности As(V) около 50 или около 100% для всех сорбентов.

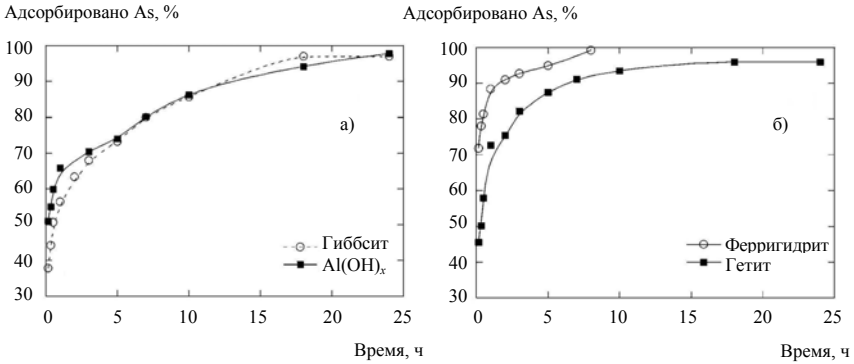

Рис. 9.6. Кинетика сорбции As(V) при pH 6,0 и 100% охвате поверхности на а) гиббсите и некристаллическом гидроксиде алюминия ($Al(OH)_x$), б) гетите и ферригидрите [193]:

Добавлено As(V): 200 ммоль кг$^{-1}$ для гиббсита, 300 ммоль кг$^{-1}$ для $Al(OH)_x$, 200 ммоль кг$^{-1}$ для гетита и 600 ммоль кг$^{-1}$ для ферригидрита.

мышьяка возрастало в следующем порядке: гиббсит < гетит < $Al(OH)_3$ < ферригидрит (табл. 9.1). Большее количество мышьяка сорбировалось на оксидах железа, чем алюминия, и на менее упорядоченных структурах, чем на кристаллических (рис. 9.5, 9.6). Это можно объяснить бóльшим поровым пространством или площадью поверхности этих оксидов и диффузией следовых количеств элементов в поровое пространство на внешней поверхности поглотителя [193].

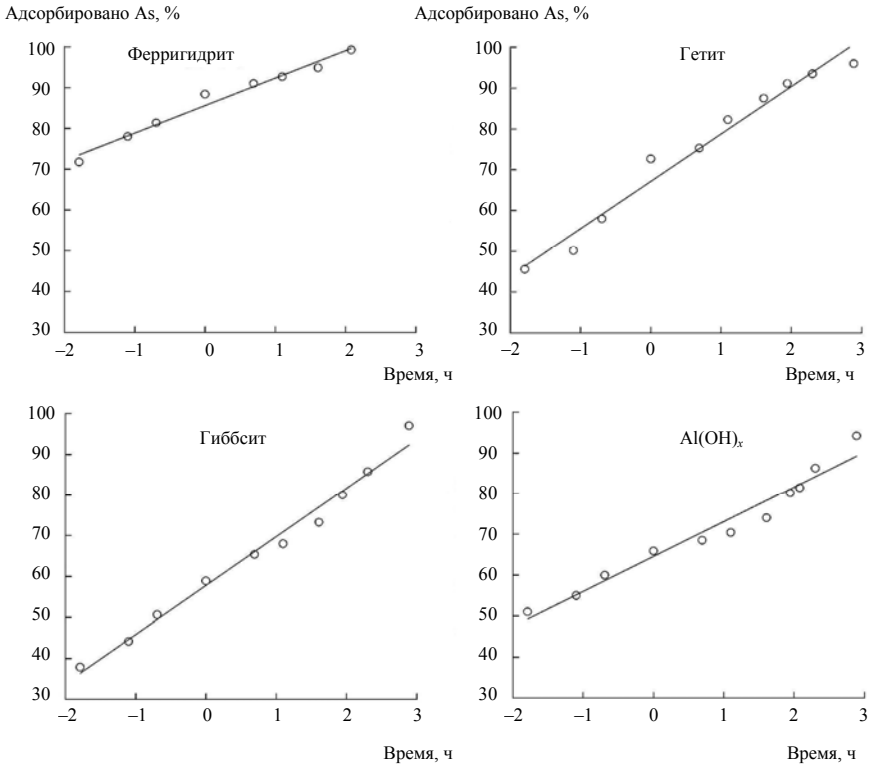

Рис. 9.7. Моделирование кинетики сорбции As(V) при pH 6,0 и 100% охвате поверхности на гиббсите, некристаллическом гидроксиде Al ($Al(OH)_x$), гетите и ферригидрите согласно кинетической модели Еловича (см. табл. 9.1) [193]:

Описание систем см. при рис. 9.6

9.4. Диффузия как процесс, определяющий скорость поглощения мышьяка

Помимо рассмотренных выше примеров из работы C. C. Fuller и др. [80] (см. раздел 9.2), авторы [21, 51, 66, 92, 222, 253, 270, 273] сообщали, что начальный шаг химической реакции при адсорбции As(III) и As(V) оксидами металлов был быстрым, с более чем 90% адсорбцией в течение нескольких часов. Начальный быстрый шаг адсорбции сопровождался медленным переходом к равновесию, продолжавшимся до нескольких суток.

Таблица 9.1

Анализ простой регрессии сорбции As(V), полученной в течение периода реакции от 10 мин до 8 ч для всех сорбентов, посредством различных кинетических моделей [193][(1)]

Образец	Кинетическая модель[(2)]		R^2	P	F[(3)]
Гетит	Первого порядка	$\ln(q_0 - q_t) = 3{,}824 - 0{,}256\ t$	0,930	0,0001	80
	Параболической диффузии	$q_t = 43{,}448 + 20{,}061\ \sqrt{t}$	0,902	0,0003	55
	Еловича	$q_t = 67{,}531 + 12{,}694\ \ln(t)$	0,980	< 0,0001	287
Ферригидрит	Первого порядка	$\ln(q_0 - q_t) = 3{,}179 - 0{,}405\ t$	0,949	< 0,0001	112
	Параболической диффузии	$q_t = 73{,}433 + 10{,}092\ \sqrt{t}$	0,865	0,0008	38
	Еловича	$q_t = 85{,}591 = 6{,}730\ \ln(t)$	0,976	< 0,0001	249
Гиббсит	Первого порядка	$\ln(q_0 - q_t) = 3{,}985 - 0{,}149\ t$	0,822	0,0002	71
	Параболической диффузии	$q_t = 36{,}509 + 17{,}361\ \sqrt{t}$	0,935	0,0001	86
	Еловича	$q_t = 57{,}380 + 10{,}860\ \ln(t)$	0,992	< 0,0001	785
$Al(OH)_x$	Первого порядка	$\ln(q_0 - q_t) = 3{,}793 - 0{,}116\ t$	0,923	0,0006	60
	Параболической диффузии	$q_t = 49{,}803 + 11{,}586\ \sqrt{t}$	0,936	0,0004	74
	Еловича	$q_t = 64{,}097 + 7{,}254\ \ln(t)$	0,977	< 0,0001	214

(1) Арсенат добавляли до получения конечного охвата поверхности около 100%.
(2) q_t – количество As(V), сорбированного оксидом металла в момент времени t; q_0 – количество As(V) в растворе в момент времени $t = 0$.
(3) F – критерий Фишера (см. табл. 1.3).

Более медленный шаг сорбции может быть обусловлен несколькими различными типами процессов, например: формированием поверхностного осадка, диффузией к адсорбционным участкам во внутреннем поровом пространстве минерала, диффузией в поровое пространство агрегированных частиц или скоростью агрегирования или коагуляции коллоида [80].

Использование спектроскопического метода не дало подтверждения формированию поверхностных осадков при поглощении арсената ферригидритом. В экспериментах [80, 176] также опровергнуты формирование вторичных фаз и другие процессы осаждения как механизм, ограничивающий скорость. Маловероятно, чтобы наблюдаемую медленную адсорбцию обусловила скорость агрегирования кристаллитов, поскольку не обнаружено никакого различия в концентрации растворенного As(V) среди образцов, обработанных медленным центрифугированием, ультрацентрифугированием и фильтрацией 0,1- и 0,45-мкм мембранами, т. е. в условиях эксперимента [80] оставалось мало диспергированных коллоидных частиц. Это позволило предположить, что скорость медленного этапа сорбции может ограничиваться *диффузией* мышьяка к адсорбционным участкам, расположенным во внутренних порах минералов и минеральных совокупностей или формирующихся агрегатов ферригидрита [80, 269]. Приведенные выше экспериментальные результаты и моделирование диффузии поддерживают эту гипотезу [79, 193, 263].

Сходство в связывании As(V) с ферригидритом как функции времени выдерживания в экспериментах с адсорбцией и соосаждением подтверждает предположение, что медленный шаг адсорбции включает миграцию As(V) к поверхностным координационным участкам. Значительная доля участков поверхности ферригидрита должна быть погребена внутри неупорядоченных агрегатов, сформированных коагуляцией кристаллитов. По мнению авторов [80], **шаг медленной сорбции, наблюдаемый в экспериментах после синтеза ферригидрита (см. рис. 9.1 и 9.4), обусловлен диффузией As(V) из основной массы раствора к поверхностным координационным участкам в пределах агрегатов кристаллитов ферригидрита**. Это заключение подобно сделанному в изучении адсорбции фосфата ферригидритом [269].

Чтобы подтвердить роль диффузии относительно адсорбционных участков как механизма, определяющего скорость адсорбции, часто используют кривые проскока в экспериментах с колонками. Результаты [51] подтверждают представления об адсорбции, ограниченной диффузией As(V) к участкам внутри минеральных совокупностей. Существенное замедление и меньшие константы скорости для As(V) получены при более низких скоростях потока, когда было достаточно времени для диффузии к адсорбционным участкам [196].

Диффузионные процессы могут быть чрезвычайно важны в управлении скоростями адсорбции и десорбции ионов из поверхностных координационных участков ферригидрита. Из-за небольшого размера кристалли-

тов сорбционная емкость свежеосажденного ферригидрита велика, и эта емкость может быть очень большой (приближаясь к 0,7 моль адсорбирующегося иона на моль Fe), когда ионы адсорбируются в ходе осаждения (соосаждаются). В природных системах адсорбция посторонних ионов в ходе соосаждения должна оказывать глубокое влияние на состав и свойства ферригидрита. Известно, что скорость и количество адсорбируемого мышьяка снижаются в присутствии анионов кремниевой кислоты [261]. В поверхностных и грунтовых водах концентрации силиката и анионов органических кислот, как правило, приближаются к 0,1 ммоль $л^{-1}$. Применить лабораторные данные, полученные из экспериментов по адсорбции после синтеза, непосредственно к ферригидриту в природных системах трудно, поскольку здесь рост кристаллитов ферригидрита продолжается намного дольше, чем в растворах простых электролитов [263], сокращая число поверхностных участков и увеличивая скорость преобразования в гетит и гематит. Когда ферригидрит сформирован в загрязненных системах в природных условиях, например в ручье Whitewood [79], на скорость десорбции загрязнителя может сильно влиять тот факт, что начальная поверхностная координация происходит в ходе процесса соосаждения, который допускает образование мостиковых связей между агрегированными кристаллитами ферригидрита. Поскольку на ограниченных диффузией участках в пределах агрегатов может быть скоординирована значительная доля адсорбированных ионов, к равновесию адсорбции–десорбции можно приблизиться только медленно, по мере изменения водного состава [79]. Кроме того, продолжительное выделение соосажденных загрязнителей, вероятно, контролируется скоростями диффузии и преобразования ферригидрита в гетит или гематит; последний процесс сильно замедляется адсорбцией посторонних ионов [45].

10. ДЕСОРБЦИЯ МЫШЬЯКА

Арсенат трудно десорбируется, или удаляется из почв и пород. Использовались различные экстрагенты для почв, но ни один из них не извлекал более 80% As после 18 ч встряхивания [176, 263]. Подвижность арсената значительно повышалась при обработке почв с увеличением количества PO_4^{3-} [158, 189]. Однако изучение миграции мышьяка с использованием свободных оксидов железа в колонке песка показало, что PO_4^{3-} не способен десорбировать весь внесенный арсенат независимо от того, был ли арсенат применен одновременно или перед добавлением PO_4^{3-} [50]. Даже когда добавка PO_4^{3-} превысила адсорбционную способность колонки вдвое, некоторое количество арсената оставалось адсорбированным свободными оксидами железа в песке. Более того, при непрерывном добавлении высокой концентрации PO_4^{3-} в колонку, куда ранее ввели арсенат, восстановление арсената в потоке было ≤ 60% даже при том, что общая нагрузка PO_4^{3-} превышала расчетную адсорбционную емкость колонки более чем на два порядка [50].

Чтобы способствовать десорбции, эффективный ион должен конкурировать за те же самые участки сорбции, что и арсенат. AsO_4^{3-} формирует сильный комплекс внутренней сферы с поверхностью гетита, и ион PO_4^{3-} является активным конкурентом, так как способен формировать аналогичный тип связи. Возможным конкурентом является также ион SO_4^{2-}, который в зависимости от условий может сорбироваться как комплекс или внешней, или внутренней сферы [100]. Однако лишь несколько исследований дали прямое спектроскопическое подтверждение *in situ* комплексообразования внутренней сферы для сульфата [148, 182, 183, 186]. Предположили, что при низких концентрациях ($[SO_4^{2-}] \leq 0{,}05$ моль л$^{-1}$) сульфат адсорбировался путем комплексообразования внешней сферы, а при более высоких концентрациях SO_4^{2-} действовал механизм адсорбции внутренней сферы [176].

В [25, 26] отмечается, что карбонат-ион HCO_3^- также влияет на адсорбцию и десорбцию As.

10.1. Кинетика процесса десорбции арсената

Изменение скорости десорбции арсената изучали в работе J. E. Darland и W. P. Inskeep [50]. Исследования проводились на выдержанных и невы-

держанных системах. *Выдержанная* система представляет процесс адсорбции арсената в течение некоторого времени с последующим добавлением фосфата. *Невыдержанная* система – одновременное введение двух компонентов. В качестве адсорбента использовали песок (кварц, полевые шпаты), который содержал 0,01% вес *свободного* Fe в формах оксидов и гидроксидов – ферригидрит. Эксперимент проводили при pH 4,5, чтобы оценить влияние конкуренции иона PO_4^{3-} на миграцию AsO_4^{3-} после того, как внесенный AsO_4^{3-} имел время (≈7 суток) прореагировать с твердой фазой, – выдержанная система (рис. 10.1). В качестве показателя десорбции приняли отношение концентрации арсената в фильтрате к исходной концентрации перед адсорбцией (c / c_0).

После 20 поровых объемов раствора KCl (0,01 моль л$^{-1}$) возврат арсената составил приблизительно 20%. В тот момент, когда начали вводить PO_4^{3-} (молярное отношение 10 : 1 P / As относительно введенного AsO_4^{3-}) путем продолжительного добавления, возврат арсената резко увеличился до > 35%. Однако существенный хвост AsO_4^{3-} наблюдался уже после первых пяти поровых объемов с добавленным PO_4^{3-}, т. е. значительная часть адсорбированного мышьяка медленно десорбировалась даже в присутствии избытка фосфата. Кроме того, возврат введенного арсената в выходном потоке был < 60% после 15 поровых объемов промывания фосфатом и 35 поровых объемов общего промывания.

Напротив, одновременное применение добавки PO_4^{3-} приводило к возврату > 85% за 10 поровых объемов (рис. 10.2). Таким образом, **в выдержанных**

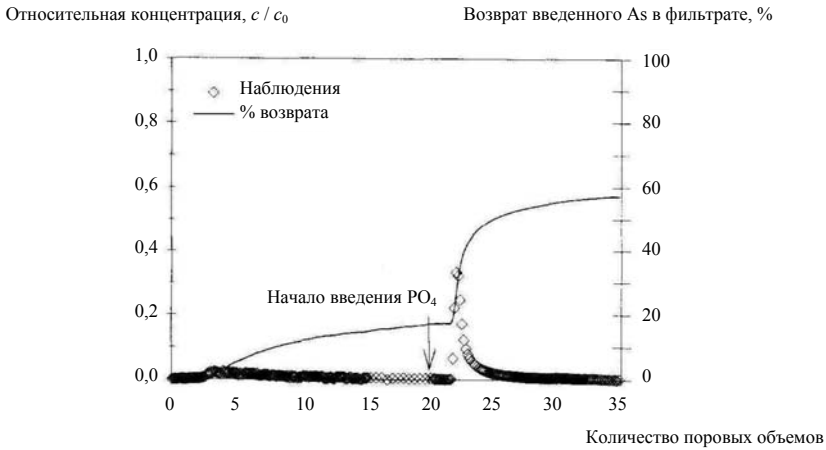

Рис. 10.1. Миграция AsO_4^{3-} в песке при pH 4,5 после продолжительного добавления фосфата [50]:

[PO_4^{3-}] = 1420 мкмоль л$^{-1}$, 20 поровых объемов; условия в колонке: скорость поровых вод – 1 см ч$^{-1}$; фоновый раствор KCl, I = 0,01 моль л$^{-1}$; [AsO_4^{3-}] = 143 мкмоль л$^{-1}$.

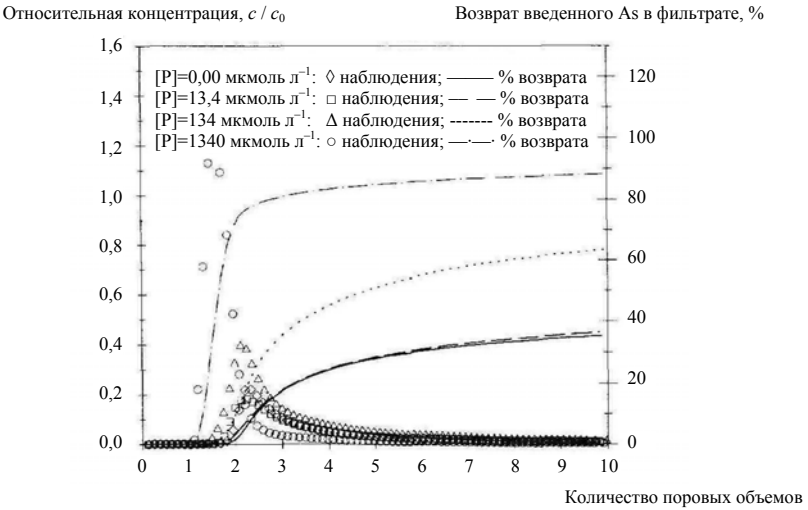

Рис. 10.2. Миграция AsO_4^{3-} в песке при pH 4,5 в присутствии PO_4^{3-} [50]:

Условия в колонке: скорость поровых вод – 1 см ч$^{-1}$; фоновый раствор KCl, I = 0,01 моль л$^{-1}$; $[AsO_4^{3-}]$ = 133 мкмоль л$^{-1}$.

системах скорости десорбции были ниже по сравнению с колонками, получавшими одновременно фосфат и арсенат [50]. Вероятно, в выдержанных системах может быть достаточно времени для диффузии AsO_4^{3-} вглубь сорбирующей матрицы, что приводит к видимому снижению скорости десорбции As даже в присутствии высоких концентраций PO_4^{3-} [80, 269].

Хвост на кривых проскока AsO_4^{3-}, наблюдавшийся в этом эксперименте в присутствии и в отсутствие PO_4^{3-}, отражает влияние медленной кинетики адсорбции–десорбции по сравнению со скоростью поровых вод. Например, при меньших скоростях поровых вод выдержанная колонка могла лучше аппроксимировать равновесные условия, что приводило к большему возврату внесенного мышьяка. Следовательно, влияние конкуренции сорбции As–P на миграцию AsO_4^{3-} не всегда можно моделировать равновесной сорбцией для арсената и фосфата, может потребоваться кинетический подход, опирающийся на эмпирические (или фундаментальные) кинетические выражения, описывающие сорбцию–десорбцию [50].

10.2. Механизм десорбции арсената

Чтобы охарактеризовать влияние выдержки на кинетику десорбции арсената на гетите и установить механизмы десорбции по прошествии задан-

ного времени, в [176] провели сорбцию арсената гетитом при pH 4 и 6 с увеличением времени. Изучения *сорбции* в моменты от 4 мин до ≈12 месяцев показали, что вначале она была быстрой: при pH 6 более 93% арсената сорбировались за 24 ч (рис. 10.3). Подобное поведение адсорбции арсената наблюдалось и при pH 4. Поскольку последняя точка на рис. 10.3 была получена почти через год, ось абсцисс разорвана. С увеличением времени общее сорбированное количество As(V) возрастало. В дальнейшем наблюдались небольшие увеличения сорбции, но так как исходная сорбция была столь быстрой и большой, в растворе не оставалось значительного количества As(V) для дальнейшего сорбирования. Через год почти 100% добавленного As(V) сорбировались гетитом. Эти результаты подобны полученным в работах C. C. Fuller и др. [80] (см. рис. 9.1), где также наблюдали период быстрого поглощения As(V), за которым следовала почти постоянная адсорбция, и [153], где получили быструю начальную адсорбцию, сопровождаемую стадией плато.

При изучении *кинетики десорбции* было установлено, что увеличение выдержки не вызывало значимых изменений количества арсената, десорбированного из гетита *посредством* PO_4^{3-}. Вначале десорбция была весьма быстрой: при pH 6 за 24 ч десорбировались > 35% общего адсорбированного As. В дальнейшем происходила только небольшая дополнительная десорбция. Значительное количество арсената оставалось связанным с гетитом после 5 месяцев десорбции, хотя десорбирующий раствор PO_4^{3-} был в три раза концентрированнее исходного раствора сорбирующегося арсената. Не было никакого измеримого влияния продолжительности адсорбции на десорбцию арсената в присутствии PO_4^{3-} (рис. 10.4).

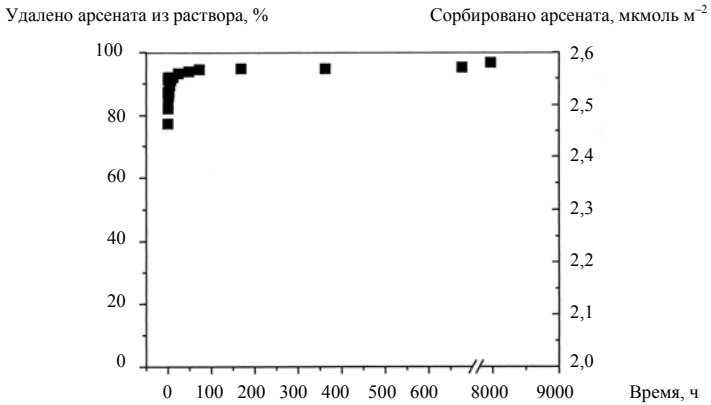

Рис. 10.3. Кинетика сорбции арсената гетитом при pH 6 [176]:

[As(V)] = 2 ммоль л$^{-1}$; фоновый раствор $NaNO_3$, I = 0,1 моль л$^{-1}$; отношение «твердая фаза / раствор» = 10 г л$^{-1}$.

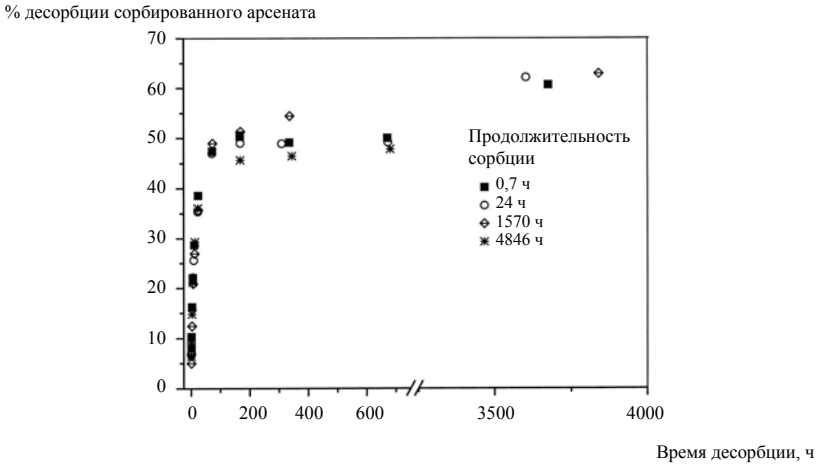

Рис. 10.4. Кинетика десорбции арсената в присутствии фосфата при pH 6 [176]:

$[PO_4^{3-}]$ = 6 ммоль $л^{-1}$; фоновый раствор $NaNO_3$, I = 0,1 моль $л^{-1}$; отношение «твердая фаза / раствор» = 10 г $л^{-1}$.

Результаты десорбции при pH 4 были подобны. Графики (рис. 10.3 и 10.4) показывают, что десорбция происходит значительно медленнее сорбции, и это ожидаемо для реакции обмена лиганда [151].

Сульфат намного слабее способствовал десорбции арсената: при pH 6 за 5 месяцев десорбировались не более 2,5% общего сорбированного арсената.

XAFS-анализ образцов десорбированного посредством PO_4^{3-} арсената показал, что молекулярное окружение адсорбированного арсената не изменилось. Анализ образцов методом EXAFS свидетельствует, что существуют две различных атомных оболочки, окружающие адсорбированный мышьяк. Ближайшая атомная оболочка была идентифицирована как атом O, следующая – как атом Fe. Длина связи As–Fe 3,30Å, полученная из данных XAFS, указывает на бидентатную двухъядерную связь, формирующуюся между атомами арсената и поверхностью гетита. EXAFS-анализ As из образцов с различным временем выдержки показал, что молекулярная окружающая среда не изменялась со временем [176].

Неясно, было ли различие в возврате AsO_4^{3-} (в присутствии PO_4^{3-}) между выдержанными и невыдержанными системами обусловлено изменениями видимых скоростей десорбции из поверхностных комплексов Fe–As, формированием осадка As или окклюдированных поверхностных комплексов Fe–As. Авторы [50] не пытались идентифицировать возможное формирование твердой фазы с AsO_4^{3-}, так как расчеты произведений активности ионов позволяли предположить, что растворы были сильно ненасыщены относительно твердых фаз с AsO_4^{3-}. Кроме того, в [263] показано,

что формирование скородита ($FeAsO_4 \cdot 2H_2O$) на ферригидрите было незначительным даже при концентрациях AsO_4^{3-} 5 ммоль $л^{-1}$.

Таким образом, исследование [176] показало, что в условиях проведенного эксперимента мышьяк формировал на гетите бидентатные двухъядерные комплексы и эта связь была устойчива длительное время. Десорбция мышьяка происходила в присутствии ионов PO_4^{3-} и SO_4^{2-} по механизму замещения. При этом количество арсената, десорбированного из гетита посредством PO_4^{3-}, было намного выше, чем количество As, десорбированного посредством SO_4^{2-}.

10.3. Влияние различных факторов на десорбцию мышьяка

Десорбция сильно связанных ионов часто дольше достигает равновесия, чем адсорбция. В гистерезис адсорбции / десорбции могут вносить вклад такие факторы, как: различия в водном составе адсорбирующего и десорбирующего раствора, диффузия, время и природа адсорбционной связи и др.

На скорость десорбции мышьяка влияет *pH водной фазы*. В работе J. E. Darland и W. P. Inskeep (см. раздел 7.2) эксперименты, проводимые в колонке с песком, содержащим Fe-оксидные покрытия, осуществлялись при постоянном pH: 4,5; 6,5 или 8,5. Адсорбция арсената была наибольшей при pH 4,5 и 6,5 и наименьшей при pH 8,5; поступивший при pH 8,5 As(V) был удержан только одним поровым объемом. Вымывание чистой водой при pH 8,5 десорбировало более 95% добавленного As(V). Восстановление As(V) составило 35% при pH 4,5 и 40% при pH 6,5 [50].

Влияние pH на процессы десорбции выражается как в перемене заряда поверхности, так и в изменении химических форм As и, как следствие, перемене заряда на этих адсорбируемых формах. Изменение pH будет также проявляться в модификации количества лигандов OH^-, конкурирующих с As(V) за адсорбционные места, что тоже может влиять на количество десорбируемого мышьяка [113, 114, 197].

Изучение процессов десорбции мышьяка из каолинита с изменением pH показало, что в этих процессах важную роль играли ионы OH^- [197]. Авторы полагали, что на каолините существуют различные связывающие участки: «быстрые» и «медленные». Константа скорости десорбции из медленных участков (k_2) снижается в ряду значений pH 8,5 > 5,5 > 6,5. Скорости десорбции для быстрой реакции (k_1) соответствуют ряду pH 6,5 = 8,5 > 5,5. Для всех значений pH константа k_1 приблизительно в 100 раз больше, чем k_2. Участки медленной десорбции на каолините составляют примерно 65–78% от общего количества участков. Иными словами, мышьяк десорбируется из каолинита при различных pH в основном по медленной реакции, и изменение pH влияет главным образом на десорбцию с участков медленной адсорбции. Зависимость десорбции от pH будет сказываться в течение длительного периода [197].

Изучалось влияние *времени выдерживания* (контакта фаз) на десорбцию As(III) и As(V) глинистыми минералами [134]. Растворы, содержащие As(III) или As(V), приводили в равновесие при pH 5,5, центрифугировали и фильтровали. Для десорбционных экспериментов часть образцов после адсорбции выдерживали в атмосфере азота в течение 30 и 75 суток. Десорбцию вызывали, добавляя к глине раствор KH_2PO_4 / K_2HPO_4 (1 ммоль $л^{-1}$) при pH 7. Десорбция мышьяка варьировала с типом глинистого минерала, разновидностями As и, в большинстве случаев, со временем выдерживания. В экспериментах без выдерживания поглотителя для галлуазита и каолинита десорбция As(III) составила почти 100%. После выдерживания в течение 75 суток только около 15% As(III) десорбировались из галлуазита и примерно 30% – из каолинита. Десорбция As(V) из галлуазита уменьшилась с 85% в эксперименте с невыдержанной глиной до 65% после 75 суток выдерживания. Для каолинита соответственно десорбция As(V) уменьшилась примерно с 98 до 70% [134].

Снижение десорбции с ростом времени удерживания можно приписать механизму перегруппировки поверхностного комплекса, например, из бидентатного в монодентатный, либо его конверсии в Al- или Fe-арсенато-подобные осадки [117]. На уменьшение десорбции арсената с ростом времени удерживания могут также влиять такие физико-химические процессы, как реакции адсорбции на местах с высокой энергией связи, диффузия внутри частиц и проникновение в микропоры [29].

Исходная концентрация As также влияла на десорбированное количество, и процент десорбции был ей прямо пропорционален. При исходной концентрации As(V) 2,7 мкмоль $л^{-1}$ адсорбировались около 16 мкмоль $г^{-1}$ основы и только 2% из этого десорбировалось (pH 7). При более высокой исходной концентрации 40,8 мкмоль $л^{-1}$ около 82 мкмоль $г^{-1}$ адсорбировались и 20% десорбировались при том же pH. Результаты указывают на уменьшение энергии адсорбции, поскольку поверхности все более и более насыщались As(V) [196].

Тип связи, формирующейся между As и твердой поверхностью, также важен для десорбции. В [92] изучали медленную десорбцию As(V) с поверхности гетита как процесс с двумя шагами. Используя методы «скачка давления – релаксации», авторы заключили, что на начальном шаге адсорбции быстро формировался монодентатный поверхностный комплекс посредством обмена лиганда с OH-группами. Далее следовала более медленная вторая реакция обмена лиганда, заканчивающаяся формированием бидентатного комплекса. Таким образом, константа скорости адсорбции характеризовала быстрый монодентатный шаг, тогда как константа скорости десорбции определялась более медленным разрушением бидентатной связи. Посредством EXAFS было также подтверждено формирование двухъядерного комплекса внутренней сферы и, в меньшей степени, монодентатного комплекса внутренней сферы между As(V) и поверхностью ферригидрита [263].

Гистерезис, часто наблюдаемый при адсорбции и десорбции As, имеет важное значение при разработке стратегий восстановления окружающей среды, направленных на снижение концентрации As до уровней, удовлетворяющих критериям питьевого водоснабжения. В начале эффективность может быть высокой, пока из раствора удаляется легко десорбируемая фракция, но значительно снижается, если адсорбция As трудно обратима. Изменение химии десорбирующего раствора может способствовать десорбции As или ингибировать ее.

В работе M. Pigna и др. (см. разделы 6.3 и 9.3) на примере выдержанных систем было показано влияние *природы поглотителя* на скорости десорбции арсената [193]. При добавлении фосфата в систему сразу же после завершения адсорбции арсената поверхностями оксидов железа и алюминия была десорбирована высокая доля арсената: 56% из гиббсита, 48% из слабоокристаллизованного $Al(OH)_3$, но меньшие количества были десорбированы из оксидов железа: 18% из гетита и 23% из ферригидрита (рис. 10.5). Иными словами, 77 и 82% As(V) были прочно связаны с поверхностями ферригидрита и гетита в не десорбируемой фосфатом форме благодаря высокому сродству мышьяка к поверхности оксидов железа – большому времени удерживания [86, 259].

C. C. Fuller и др. заключили, что скорости десорбции As(V) могут быть ограничены *диффузионными процессами* в пределах агрегатов поглотителя [80]. В десорбционном эксперименте с ферригидритом после поддерживания pH 8 в течение 6 суток (см. раздел 9.2) далее pH увеличили до 9, при этом As(V) выделялся из агрегатов по мере того, как ион гидроксила диффундировал в них. Разность между кривыми адсорбции и десорбции после 48 ч (рис. 10.6) может отражать градиент концентрации комплекса As(V) в пределах агрегатов, вызывающий диффузию арсената наружу или внутрь агрегатов.

На скорость выделения As(V) из соосадка может также влиять *скорость роста кристаллитов* в ходе выдерживания, который устраняет участки координации для адсорбции. При меньшем отношении As / Fe скорость роста кристаллитов выше, чем скорость диффузии, и вызывает выделение арсената [80, 263]. С уменьшением отношения As / Fe в осадке общая скорость десорбции As(V) может возрастать. Напротив, при меньших отношениях As / Fe ожидается низкая скорость диффузии для As(V), так как в пределах агрегатов будет доступно большее количество свободных участков координации, чтобы скорость диффузии сдерживалась переадсорбцией. Поскольку исходная скорость десорбции As(V) (относительно адсорбированного As) снижается с уменьшением молярного отношения As / Fe, можно утверждать, что кажущаяся скорость диффузии в поровом пространстве должна иметь большее влияние на общую скорость десорбции (при малых молярных отношениях As / Fe), чем скорость роста кристаллитов. Однако, учитывая достаточное время реакции, рост кристаллитов и повышение упорядоченности осадка со временем должны в конечном счете привести к выделению арсената в обеих системах.

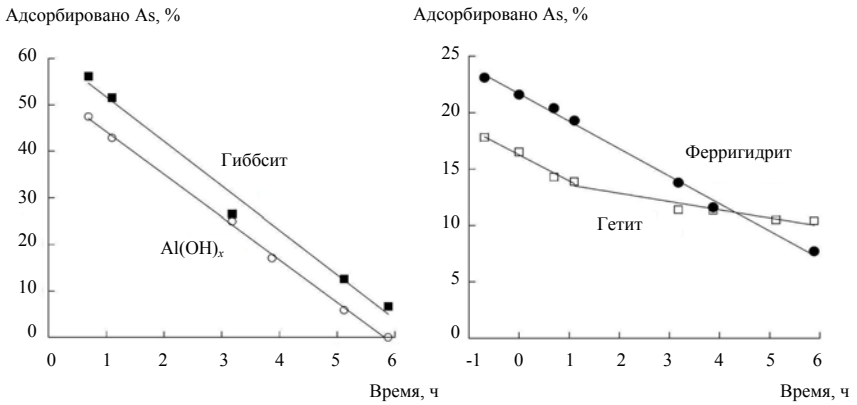

Рис. 10.5. Десорбция арсената в присутствии иона PO_4^{3-} при pH 6 из гиббсита, некристаллического гидроксида алюминия ($Al(OH)_x$), гетита и ферригидрита [193]:

Исходное молярное отношение PO_4^{3-} / As(V) = 4.

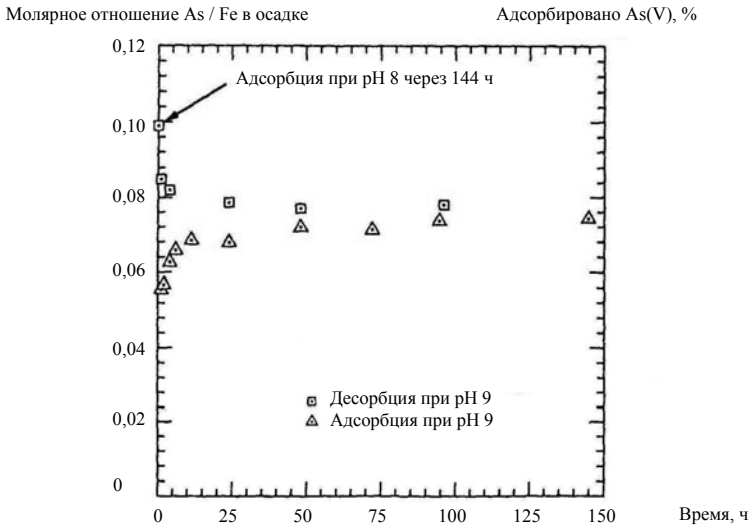

Рис. 10.6. Скорость десорбции As(V) из ферригидрита при увеличении pH до 9 после адсорбции при pH 8 в течение 144 ч [80]:

Условия систем см. при рис. 9.1; перед добавлением As(V) ферригидрит осажден и выдержан 24 ч при pH 8; для сравнения показана скорость адсорбции As(V) ферригидритом при pH 9 (см. рис. 9.1).

11. ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ МЫШЬЯКА

Изменение состояния окисления мышьяка под действием окислительно-восстановительного потенциала и pH сильно влияет на его растворимость в почвах и породах. При более высоких уровнях окислительно-восстановительного потенциала (500–200 мВ) растворимость мышьяка была низкой и основная его часть (65–98%) присутствовала в растворе в виде As(V). Щелочной pH, или восстановление As(V) до As(III), обусловливали выделение существенных количеств мышьяка в раствор. При умеренно восстановительных условиях почвы (0–100 мВ) растворимость мышьяка управлялась растворением гидроксидов железа. Мышьяк соосаждался как As(V) с гидроксидами железа и выделялся при их растворении. В ходе восстановления до потенциала –200 мВ содержание растворенного мышьяка увеличилось в 13 раз по сравнению с 500 мВ. Наблюдавшаяся медленная кинетика преобразования As(V)–As(III) и высокие концентрации присутствующего Mn указывали, что при восстановительных условиях почвы растворимость мышьяка могла управляться некоторой фазой $Mn_3(AsO_4)_2$ [149].

Авторы [11, 93] отмечают, что в подземных водах в Fe(II)-восстановительной среде в присутствии железо-восстанавливающих бактерий в водоносном горизонте происходит выщелачивание мышьяка. В то же время нитрат- и сульфат-восстановительные условия не способны выделять мышьяк из твердой фазы.

11.1. Основные реакции выщелачивания мышьяка из пород

Для объяснения высоких концентраций мышьяка в подземных водах часто привлекают три химических реакции [26, 122, 223]:

а) восстановительное растворение гидроксидов железа с выделением сорбированного As;

б) окислительное растворение As-пирита;

в) замещение сорбированного AsO_4^{3-} в результате увеличения концентрации PO_4^{3-} или HCO_3^-.

Корреляции мышьяка и главных растворенных компонентов – продуктов реакций (а), (б) и (в) – могли бы показать, какой процесс является доминирующим. Первая реакция запускается органическим углеродом, позволяя предположить, что As связан с растворенным органическим угле-

родом и Fe^{2+}. Для второго процесса, окисления и растворения FeS_2–(As), можно ожидать корреляции между As и Fe^{2+} и SO_4^{2-}. В третьей реакции концентрация As увеличилась бы за счет PO_4^{3-} и HCO_3^-.

На рис. 11.1 схематически показано выделение мышьяка из отложений в подземные воды по указанным трем типам реакций.

Восстановительный процесс по реакции (а) поддерживается в присутствии ацетат-иона, действующего как донор электронов, а оксид железа является акцептором электронов в соответствии с реакциями на рис. 11.1а. Очевидно, реакция катализируется Fe(III)-восстанавливающими бактериями, которые потребляют энергию реакции [11, 26].

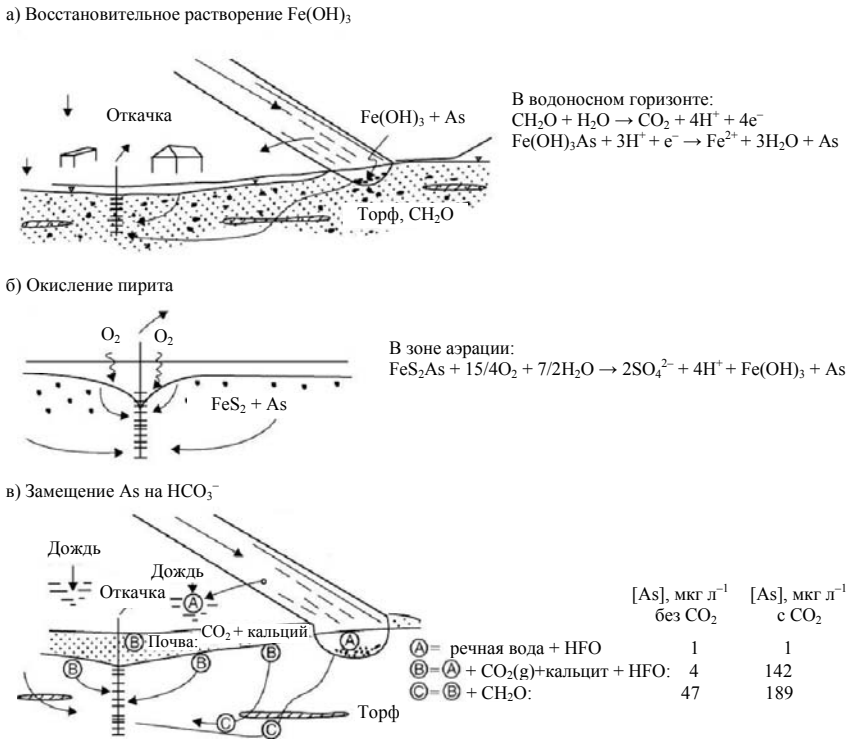

Рис. 11.1. Механизмы, объясняющие выделение As из отложений в подземные воды в Бангладеш [26]:

а) гидроксид железа восстановлен органическим веществом и выделяет сорбированный As; б) понижение уровня подземных вод облегчает доступ кислорода к пириту, который содержит As и растворяется; в) более высокие концентрации HCO_3^- в подземных водах, чем в поверхностных, вытесняют As из гидроксида железа, депонированного с речными отложениями.

Подобный эффект был отмечен в [187], где использовали аскорбиновую кислоту для восстановления ферригидрита с добавкой As(V). Аскорбиновая кислота может восстанавливать гидроксид железа абиотически, в отличие от ацетата, которому для этого необходим бактериальный катализ. С другой стороны, все-таки может происходить некоторое восстановление органическим веществом, что доказано присутствием в отложениях кислых летучих сульфидов и преобладанием As(III) в подземных водах.

Хотя свидетельств *окисления пирита* немного, авторы [195] обратились к этой реакции, так как обнаружили, что As в отложениях тесно ассоциирован с сульфидами, а самые высокие концентрации растворенного As имеют место на глубинах, где содержание оксидов железа минимально, что должно исключать их действие как источника As. Вероятно, в ходе сезонной циркуляции аэробных / анаэробных условий растворенный As выделялся в результате комбинации процессов окисления пирита и восстановления полученного оксида железа. Далее выделенный As мигрировал в водоносный горизонт.

Высокие концентрации мышьяка в подземных водах Бангладеш автор [26] связал с влиянием иона HCO_3^-, который мог действовать как вытеснитель As из оксидов железа. Последние когда-то являлись частью речной нагрузки, были отложены и погребены и все еще покрывали зерна отложений, составляющих водоносные горизонты, используемые для водоснабжения. В реке оксиды железа сорбировали As из воды с низкой концентрацией HCO_3^-. В водоносном горизонте присутствовало намного больше HCO_3^-. Различие в концентрациях HCO_3^- в поверхностных и подземных водах могло вызвать наблюдаемые высокие концентрации As в подземных водах благодаря десорбции (в речной воде [As] = 1 мкг $л^{-1}$ и $[HCO_3^-]$ = 260 мг $л^{-1}$; если концентрацию HCO_3^- увеличить в три раза, то концентрация As увеличится до 700 мкг $л^{-1}$) [25]. Авторы [10] полагают, что причиной обогащения подземных вод мышьяком является сдвиг равновесия реакции

$$FeCO_3 \text{ (сидерит)} + H_2O = FeOOH \text{ (гетит)} + CO_2 + H_2(g)$$

влево в сторону образования сидерита и растворения гидроксида железа.

Конкуренция между арсенатом и *фосфатом* детально рассмотрена выше (см. раздел 7.3). При изучении ее влияния на выщелачивание мышьяка в исследуемом проблемном районе важно объяснить процессы, происходящие в окислительных условиях, где преобладает форма As(V) [50]. С этой целью необходимо определить: 1) влияние pH на выщелачивание AsO_4^{3-}; 2) степень влияния конкуренции между AsO_4^{3-} и PO_4^{3-} за адсорбционные участки на миграцию AsO_4^{3-}; 3) влияние pH на конкуренцию между AsO_4^{3-} и PO_4^{3-} за адсорбционные участки; 4) степень, в которой изменение концентрации PO_4^{3-} в поровых водах может увеличить подвижность AsO_4^{3-} в загрязненных породах водоносного горизонта [26].

11.2. Роль макроионов в выщелачивании мышьяка

В подземных водах мышьяк может накапливаться при восстановительном растворении богатых им гидроксидов железа, присутствующих как рассеянная фаза в горных породах водоносного горизонта [169, 170]. В ходе растворения гидроксидов сорбированный мышьяк выделяется и восстанавливается. Принято считать, что связь между растворенными As и карбонатом (HCO_3^-) – *не прямая* и обусловлена сопутствующим влиянием микробиального восстановления органического вещества (CH_2O):

$$4FeOOH + CH_2O + 7H_2CO_3 \rightarrow 4Fe^{2+} + 8HCO_3^- + 6H_2O.$$

Исследование M-J. Kim и др. [121] позволяет предположить, что поступление As в подземные воды происходит путем *прямого взаимодействия* между HCO_3^- и As-содержащими минералами водоносных пород. В доказательство этого предположения проведена серия экспериментов с использованием образцов песчаника Marshall, главного источника высоких уровней мышьяка в подземных водах в юго-восточном Мичигане, и растворов $NaHCO_3$. Оценена роль бикарбоната в выделении мышьяка в подземные воды. Для определения макроионов, наиболее эффективно способствующих выщелачиванию мышьяка, подготовили образцы деионизированной воды, подземных вод и синтетических растворов, содержащих макроионы, найденные в подземных водах изученной области, а именно Ca^{2+}, K^+, Mg^{2+}, Na^+, Cl^-, HCO_3^- и SO_4^{2-} [121].

Инфильтрационные тесты проводили, используя воду (деионизированную и образец подземных вод) и фоновые растворы KCl, Na_2SO_4, $MgSO_4$, $CaSO_4$, $NaHCO_3$, $KHCO_3$, $FeCl_3$ (I = 0,1 моль л$^{-1}$). Концентрация мышьяка в каждом стартовом растворе была незначительной (< 3 мкг л$^{-1}$). Как показано в табл. 11.1, pH тестовых растворов для деионизированной воды, подземных вод, KCl, Na_2SO_4 и $MgSO_4$ был нейтральным, для $CaSO_4$, $NaHCO_3$ и $KHCO_3$ – щелочным, для $FeCl_3$ – кислым.

Таблица 11.1

Значение pH деионизированной воды, подземных вод и фоновых растворов (I = 0,1 моль л$^{-1}$), использованных в экспериментах по инфильтрации [121]

Раствор	pH	Раствор	pH
Деионизированная вода	6,08	$CaSO_4$	8,76
Подземные воды	7,03	$NaHCO_3$	8,50
KCl	6,04	$KHCO_3$	8,26
Na_2SO_4	6,51	$FeCl_3$	2,16
$MgSO_4$	6,21		

Наиболее эффективно мышьяк выщелачивался из пород растворами $NaHCO_3$, $KHCO_3$ и $FeCl_3$ (0,1 моль $л^{-1}$): после 3 суток инкубации с раствором $NaHCO_3$ из образца породы было выделено 5,9% мышьяка, с $KHCO_3$ – 4,6% и с $FeCl_3$ – 1,9% (рис. 11.2). Ионы бикарбоната и железа наиболее эффективны в выщелачивании мышьяка. Лучше всего выделял мышьяк из образцов породы раствор $NaHCO_3$: скорость выщелачивания была примерно на 25% выше, чем для $KHCO_3$ (рис. 11.2). В растворах $NaHCO_3$, $KHCO_3$, $CaSO_4$ и $MgSO_4$ скорость возрастала со временем реакции.

Многие исследователи пытались экстрагировать мышьяк из загрязненных почв, используя различные водные среды, включая $NaHCO_3$ [157, 181]. Количество мышьяка, экстрагированного раствором $NaHCO_3$ (I = 0,1 моль $л^{-1}$), достигало 10% общего As из загрязненной As_2O_5 почвы [181].

Эксперименты с pH-регулируемыми растворами NaCl и $MgSO_4$ показали, что ион OH^- практически не влиял на растворение мышьяка, и в растворе $NaHCO_3$ (0,1 моль $л^{-1}$, pH 8,5) в выщелачивании мышьяка прежде всего участвовал ион бикарбоната [157]. Хотя значение pH растворов NaCl (pH = 10,1) и $MgSO_4$ (pH = 8,8) было выше, чем раствора $NaHCO_3$, количество выщелоченного мышьяка оказалось невелико (< 10 мкг $л^{-1}$) по сравнению с тем, что было получено при использовании $NaHCO_3$ (78,2 мкг $л^{-1}$). Результаты для $CaSO_4$ при pH 8,8 (< 5,5 мкг $л^{-1}$) также показали, что при умеренно щелочных условиях сам по себе OH^- не был эффективным агентом выделения As [121].

Количество мышьяка, выщелоченного из образцов породы, зависело от концентрации $NaHCO_3$ и для каждой концентрации увеличивалось со временем реакции (рис. 11.3).

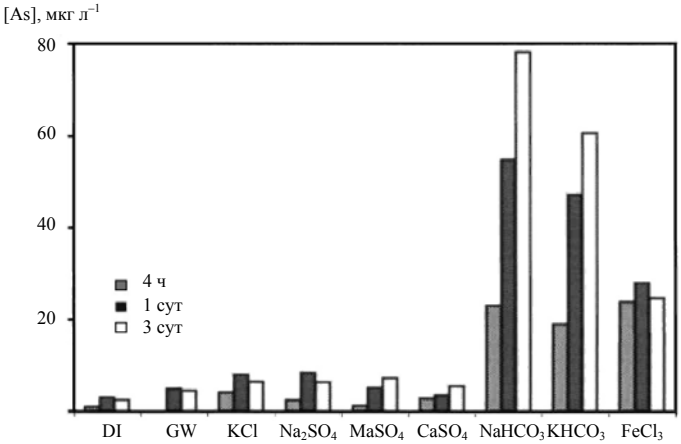

Рис. 11.2. Скорость выщелачивания мышьяка в растворах, содержащих макроионы подземных вод (DI – деионизированная вода, GW – подземные воды) [121]

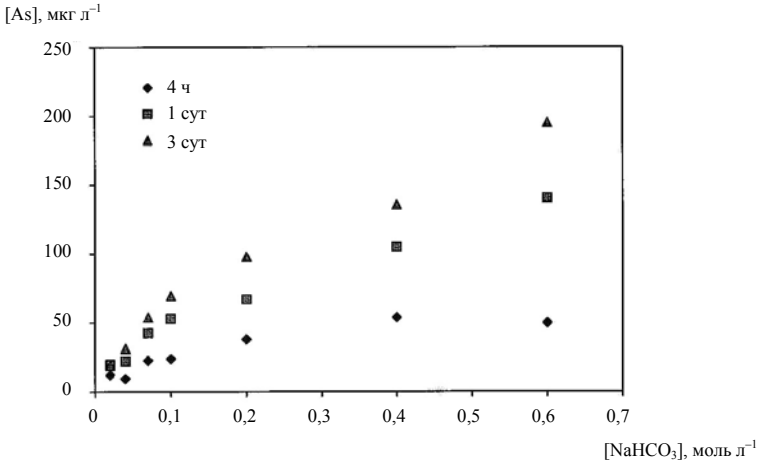

Рис. 11.3. Скорость выщелачивания мышьяка на воздухе при различных концентрациях $NaHCO_3$ [121]

11.3. Выщелачивание мышьяка инфильтрующимися водами при аэробных / анаэробных условиях

11.3.1. Из отложений

В условиях, когда анаэробные отложения находятся в близком контакте с анаэробными водами, должно происходить выделение As(III) в воду. Может также выделяться органический мышьяк, если он сформировался в отложениях при анаэробных условиях. Контакт анаэробных отложений с водой обычно имеет место в озерах в периоды температурной стратификации или в областях с ограниченной циркуляцией воды и высоким потреблением кислорода в отложениях. Поэтому если анаэробные отложения в таких местах загрязнены мышьяком, можно ожидать обильного выделения As(III) в воду.

В работе [38] исследованы фиксация, разновидности и выщелачивание мышьяка в отложениях в ходе взаимодействий «отложения – вода». Были использованы десять образцов отложений: из порта Indiana, IN; р. Menominee, WI-MI; р. Detroit, MI; порта Michigan City, IN; порта Milwaukee, WI; внутренней гавани Oakland, CA; порта Black Rock, CT; судоходного канала Corpus Christi, TX; канала Duwamish, WA (Seattle) и порта Bridgeport, CT (Johnson Creek). Основные вопросы для изучения: продолжительное (6 месяцев) выделение природного и добавленного мышьяка из анаэробных отложений; свойства отложений, влияющие на подвижность As(V), As(III) и органического As.

Кратковременное выщелачивание As

Результаты кратковременного (30 мин) выделения мышьяка из отложений в воду показали, что в фильтрате преобладающей формой был As(III). Его концентрации в «кратковременных» фильтратах значимо ($p < 0,05$) коррелировали с концентрацией в поровых водах как в обогащенных As ($r = 0,649$), так и в контрольных ($r = 0,823$) образцах отложений, а также с концентрациями обменного As(III) в обогащенных ($r = 0,725$) и контрольных ($r = 0,816$) образцах. «Кратковременные» фильтраты из пресноводных отложений дали очень небольшое изменение pH в ходе перемешивания по сравнению со значениями, определенными до инфильтрации. Средние коэффициенты вариации для pH в «кратковременных» фильтратах составили 0,76% [38].

Эти результаты показывают, что когда анаэробные отложения из пресноводного и засоленного окружений подвергаются кратковременному перемешиванию, например, в ходе гидравлического драгирования или когда берег заливается волнами от проходящих судов, As(III) будет главной выделившейся в воду формой. Количество выщелоченного As(III) прямо связано с его содержанием в поровых водах отложений и обменных фазах. Эти результаты согласуются с выводами, что химикалии в поровых водах и в обменных фазах более подвижны, чем в других фазах отложений [38].

Преобладание As(III) в «кратковременных» фильтратах As из анаэробных отложений показывает, что необходима осторожность при оценке воздействия на окружающую среду выщелачивания мышьяка в изменяющихся анаэробных / аэробных условиях [38].

Длительное выщелачивание As

Совокупное выделение As из обогащенных отложений в ходе аэробной инфильтрации демонстрирует рис. 11.4. Эти результаты показывают, что в условиях аэробного перемешивания в большинстве отложений выщелачивание As продолжается в течение по крайней мере 6 месяцев. Условия инфильтрации, использованные в этом исследовании, были предназначены для моделирования «худшего случая», когда вся масса отложений постоянно контактировала с промывающим раствором и движение фронта жидкости было стационарным (как в колонке почвы). Возможно, в ходе инфильтрации также разрушались частицы отложений, что делало их более восприимчивыми к экстракции. Однако даже в этих условиях «худшего случая» для некоторых отложений достигались асимптотические пределы выделения, указывая, что мобилизовался весь As, потенциально способный к выщелачиванию.

Суммарное выделение мышьяка из контрольных и обогащенных образцов отложений после 6 месяцев инфильтрации представлено в табл. 11.2. As(V), As(III) и органический As выделялись из большинства рассмотренных

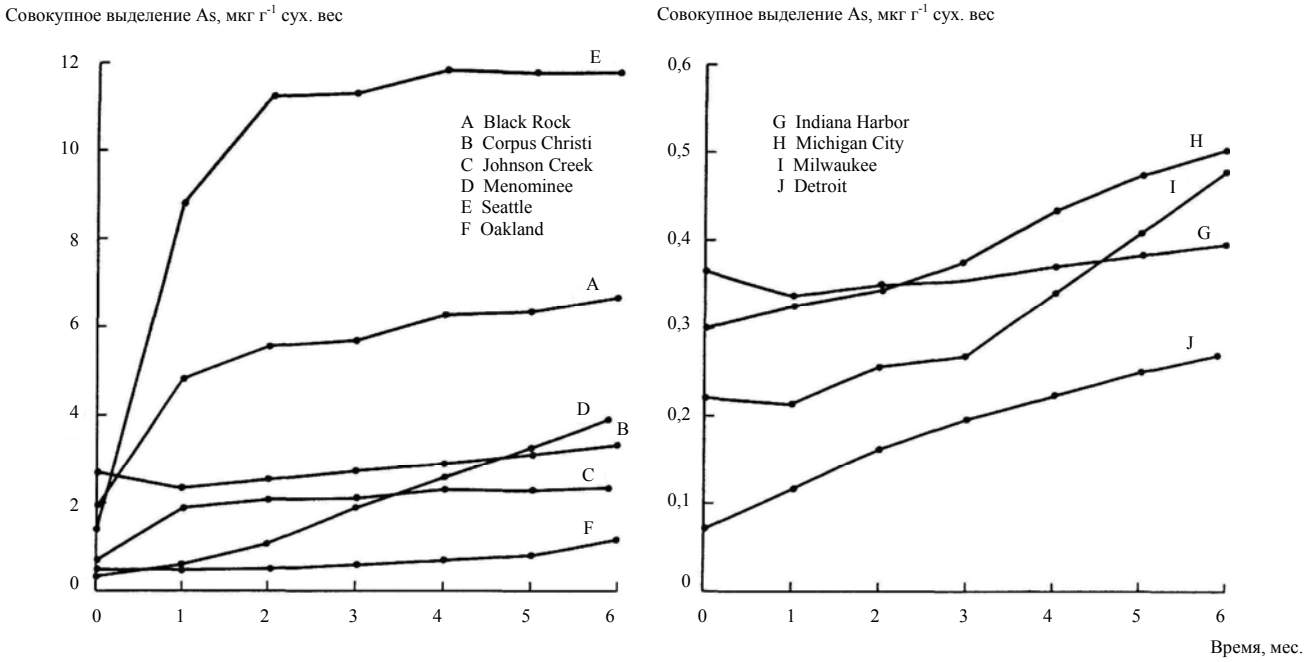

Рис. 11.4. Совокупное выделение As из обогащенных отложений при аэробных условиях (масштаб графиков различен) [38]

Таблица 11.2

Суммарное выделение общего As, As(V), As(III) и органического As из контрольных и обогащенных образцов в ходе 6 месяцев аэробной инфильтрации, мкг $г^{-1}$ [38]

Отложения	As	As(V)	As(III)	Органический As
Контрольный Образец				
Порт Black Rock	0,21	0,12	0,09	0,00
Канал Corpus Christi	0,09	0,06	0,02	0,01
Река Detroit	0,05	0,03	0,01	0,01
Порт Indiana	0,03	0,01	0,01	0,01
Порт Johnson Creek	0,13	0,08	0,04	0,01
Река Menominee	0,28	0,16	0,05	0,07
Порт Michigan City	0,04	0,02	0,02	0,00
Порт Milwaukee	0,03	0,01	0,01	0,01
Внутренняя гавань Oakland	0,06	0,02	0,03	0,01
Канал Seattle	0,28	0,08	0,16	0,04
Образец с добавкой As				
Порт Black Rock	6,64	3,25	2,43	0,96
Канал Corpus Christi	3,27	1,16	1,98	0,13
Река Detroit	0,27	0,19	0,02	0,06
Порт Indiana	0,41	0,15	0,15	0,11
Порт Johnson Creek	2,22	0,74	1,21	0,27
Река Menominee	4,02	2,75	0,24	1,03
Порт Michigan City	0,52	0,27	0,17	0,08
Порт Milwaukee	0,49	0,29	0,13	0,07
Внутренняя гавань Oakland	1,21	0,58	0,31	0,32
Канал Seattle	11,82	7,94	1,80	2,08

отложений. Потери общего As из контрольных образцов отложений располагались от 0,02 до 0,28 мкг $г^{-1}$ по сравнению с потерями мышьяка от 0,27 до 11,9 мкг $г^{-1}$ из обогащенных образцов.

Выделение различных разновидностей As происходило неодинаково. Анализ показал, что оно было поэтапным, с перерывами в течение периода инфильтрации. Тенденции, наблюдавшиеся в отложениях Menominee (рис. 11.5), были представительными для тенденций в других отложениях [38].

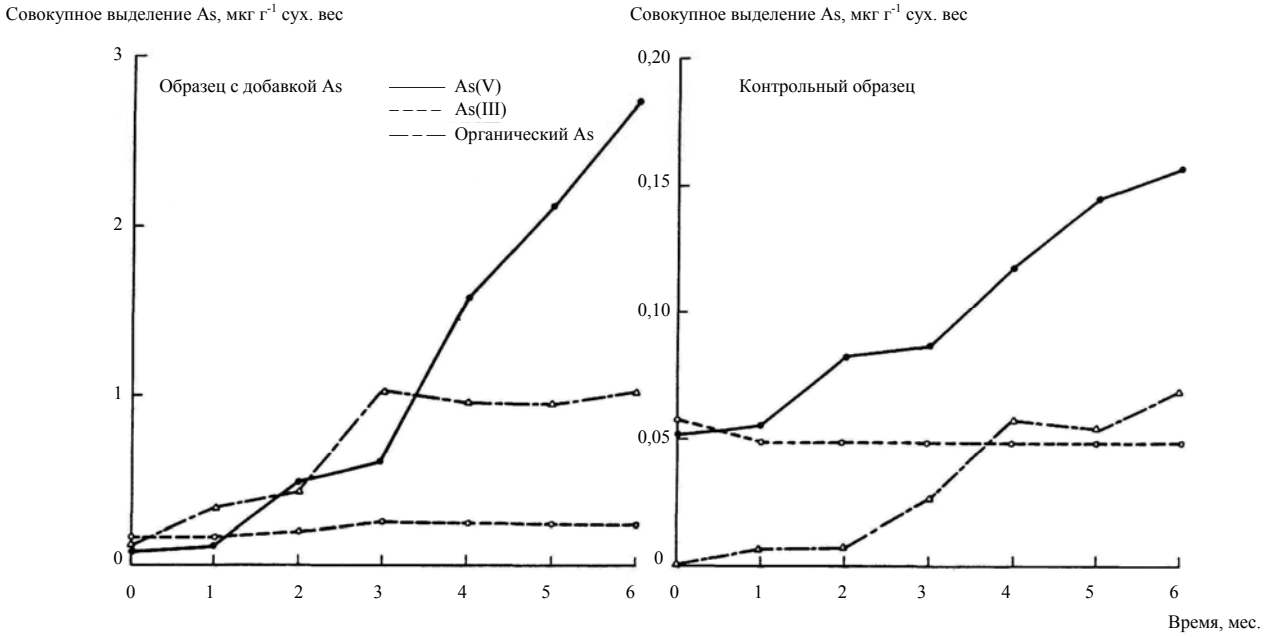

Рис. 11.5. Совокупное выделение As из отложений Menominee при аэробных условиях (масштаб графиков различен) [38]

Как обсуждалось выше, выщелачивание As(III) происходило, главным образом, в течение начального 30-минутного периода инфильтрации. Некоторые отложения действительно выделяли дополнительный As(III) после начального периода, однако по истечении второго месяца инфильтрации значительного выщелачивания уже не было.

В дополнение к существенному начальному выделению органического As его потери из обогащенных отложений обычно происходили после первого месяца инфильтрации, что видно для отложений Menominee на рис. 11.5. Существенное выделение органического As обогащенными или контрольными образцами отложений указывает на его длительное формирование в течение периода инфильтрации. Даже при том, что отложения Menominee были загрязнены органическим As, маловероятно, что из образца, использованного в этом исследовании, происходило выщелачивание адсорбированных ранее органических соединений As. Выделение адсорбированного органического As не могло объяснить большое различие (0,96 мкг $г^{-1}$) между обогащенным и контрольным образцами.

В тех случаях, когда анаэробные отложения повторно суспендируются или перемещаются в аэробную среду, можно ожидать существенных изменений со временем состава форм выделяющегося As. **За длительный период As(V), вероятно, станет главной выделяющейся формой, хотя вначале будет преобладать As(III).** Поскольку As(V) и органические соединения As менее токсичны, чем As(III), мышьяк, выщелачивающийся из исходно анаэробных отложений при аэробных условиях, со временем станет менее токсичным. **Поэтому выделяющийся фильтрат следует тщательно контролировать, пока сохраняются анаэробные условия и высок потенциал выщелачивания As(III)** [38].

Драгированные материалы могут также депонироваться на территориях, подвергающихся периодическим затоплениям, где чередуются анаэробные и аэробные условия. Моделирование таких условий показало почти исключительное выделение As(V) из обогащенных мышьяком и контрольных образцов отложений Black Rock (рис. 11.6). Наоборот, инфильтрация при анаэробных условиях приводила почти исключительно к выделению As(III) и из обогащенных, и из контрольных образцов. Органический As не формировался ни в анаэробно / аэробных, ни в анаэробных условиях, в отличие от результатов, полученных для аэробных отложений Black Rock.

Влияние свойств отложений на выщелачивание As

Не было найдено никакой связи между содержанием общего As в отложениях или As в какой-либо химически экстрагированной фракции и концентрациями разновидностей As или его выделением через 6 месяцев инфильтрации. Поэтому для изучения влияния свойств отложений на распределение As между отложениями и фильтратом использовали так называемый

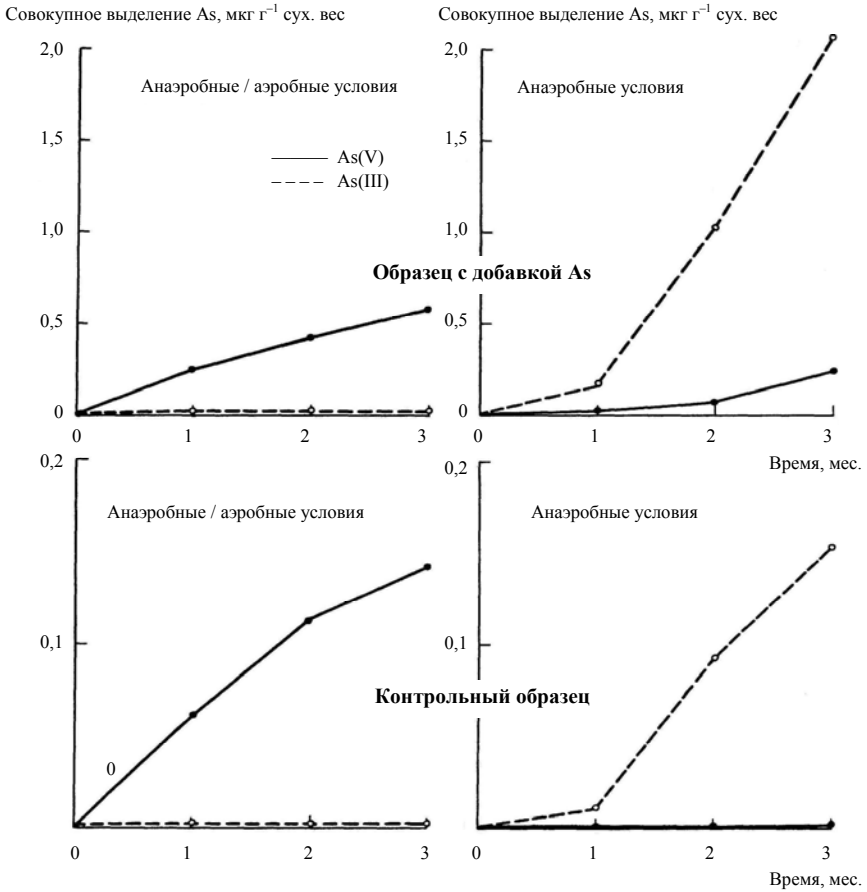

Рис. 11.6. Совокупное выделение As из отложений Black Rockпри анаэробно / аэробных и анаэробных условиях (масштаб графиков различен) [38]

хроматографический коэффициент распределения $K_{хр}$. Чтобы получить значения $K_{хр}$, содержание общего As (мкг г$^{-1}$) в контрольных образцах отложений разделили на совокупное выделение (мкг г$^{-1}$) за 6 месяцев инфильтрации. Для обогащенных образцов отложений значения $K_{хр}$ получили, разделив сумму исходного содержания общего As (в мкг г$^{-1}$) и величины добавки (75 мкг г$^{-1}$) на совокупное суммарное выделение As из обогащенного образца отложений. Значения $K_{хр}$ для обогащенных и контрольных образцов отложений сведены в табл. 11.3. Более высокое значение $K_{хр}$ показывает, что в отложениях было удержано больше общего As. Смысл предложенной величины $K_{хр}$ для различных форм мышьяка (в отличие от

Таблица 11.3

Хроматографические коэффициенты распределения мышьяка ($K_{хр}$[1]) в отложениях после 6 месяцев аэробной инфильтрации [38]

Отложения	As		As(V)		As(III)		Органический As	
	контроль	с добавкой As	контроль	с добавкой As	контроль	с добавкой As	контроль	с добавкой As
Порт Black Rock	17	12	30	24	40	32	–	82
Канал Corpus Christi	121	26	179	74	537	43	1 020	641
Река Detroit	300	319	439	460	1 900	4 547	1 140	1 416
Порт Indiana	1 250	283	2 679	771	3 409	776	9 376	1 051
Порт Johnson Creek	22	35	33	104	70	64	325	290
Река Menominee	15	20	26	29	85	328	59	77
Порт Michigan City	58	153	100	290	135	452	–	1 004
Порт Milwaukee	65	158	275	265	157	585	183	1 119
Внутренняя гавань Oakland	63	65	117	133	96	252	386	244
Канал Seattle	12	7	41	10	20	43	82	38

[1] Безразмерная величина.

общего As) в табл. 11.3 более сложен, чем у обычного одномоментного коэффициента распределения, поскольку за 6 месяцев происходят различные трансформации. Корреляции между коэффициентами распределения As и свойствами отложений в контрольных и обогащенных образцах отложений приведены в табл. 11.4. Эти результаты показывают, что и экстрагируемое, и общее Fe были значимыми факторами, влияющими на удерживание As отложениями в ходе инфильтрации. Для образцов, к которым добавляли As(V), важными параметрами отложений, определяющими выделение As, являются, помимо общего Fe, эквивалентное содержание $CaCO_3$ и экстрагируемое Fe.

Неудивительно, что Fe в отложениях является важным компонентом, влияющим на удерживание As. Показано, что в *аэробных почвах* соединения железа и алюминия также были главным стоком для добавленного As.

Влияние эквивалента $CaCO_3$ в отложениях на выделение As не вполне однозначно, но может быть обусловлено некоторым воздействием на pH фильтрата, от которого в свою очередь зависят микробиальные преобразования, например формирование органических кислот. Влияние pH просто постулируется, поскольку не было никакой систематической изменчивости между содержанием общего Fe и эквивалента $CaCO_3$ в отложениях [38]. Однако, как показано в [10], карбонатные породы могут являться источником мышьяка в подземных водах из-за сдвига равновесия реакции $FeCO_3$(сидерит) + H_2O = FeOOH(гетит) + CO_2(g) + H_2(g) в сторону образования сидерита и удаления основного поглотителя мышьяка – гетита.

Изменения отложений в ходе инфильтрации

Содержание мышьяка в умеренно восстанавливаемой фракции после инфильтрации показало значимое увеличение и в контрольных, и в обогащенных образцах (табл. 11.5). Повышение содержания As шло параллельно уменьшению Fe в легко восстанавливаемой фракции и увеличению Fe в умеренно восстанавливаемой фракции. Эти изменения содержания Fe после 6 месяцев аэробных условий, очевидно, обусловлены формированием более кристаллических оксидов железа, которые устойчивее к экстракции гидрохлоридом гидроксиламина, слабым восстанавливающим агентом.

Поэтому отложения не будут выделять мышьяк бесконечно. Если они инкубированы при аэробных условиях, то мышьяк, ассоциированный с отложениями, фиксируется в неподвижных формах [38].

11.3.2. Из песчаника

Влияние аэробных / анаэробных условий

Изменение скорости выщелачивания мышьяка из песчаника при аэробных или анаэробных условиях изучали M-J. Kim и др. [121] (см. раздел 11.2).

Таблица 11.4

Корреляции между хроматографическим коэффициентом распределения ($K_{хр}$) различных форм As и свойствами отложений через 6 месяцев инфильтрации [38]

Свойство отложений	$K_{хр}$ для образца с добавкой As				$K_{хр}$ для контрольного образца			
	As	As(V)	As(III)	органический As	As	As(V)	As(III)	органический As
Общее Fe	0,666*	0,881**	0,214	0,425	0,989**	0,986**	0,935**	0,983**
Эквивалент $CaCO_3$	0,679*	0,517	0,488	0,832**	0,189	0,207	0,279	0,095
Экстрагируемое Fe(1)	0,755*	0,557	0,903**	0,625*	0,343	0,272	0,576	0,279
Экстрагируемый Al(1)	0,201	0,012	0,519	0,115	–0,399	–0,399	–0,424	–0,374
Процент глины	0,385	0,354	0,098	0,522	–0,183	0,224	0,161	0,139
Общий Al	–0,451	–0,434	–0,325	–0,277	–0,399	–0,399	–0,424	–0,375
Процент ила	–0,046	–0,051	–0,039	0,192	–0,050	–0,047	–0,013	–0,063

* $p < 0,05$; ** $p < 0,01$ (см. табл. 1.3).

(1) Сумма легко и умеренно восстанавливаемых фракций (см. примечания к табл. 11.5).

Таблица 11.5

Среднее содержание As и Fe по фракциям десяти отложений до и после 6 месяцев аэробной инфильтрации, мкг $г^{-1}$ [38]

Пара-метр	Момент расчета	Обменная		Легко восстанавливаемая[1]		Умеренно восстанавливаемая[2]	
		контроль	с добавкой As	контроль	с добавкой As	контроль	с добавкой As
As	до инфильтрации	0,05	3,9	0,8	7,9	4,8	39,4
	после инфильтрации	0,02	0,3[3]	0,5	6,4	8,1[3]	67,9[3]
Fe	до инфильтрации	н. о.[4]	н. о.		2 348	–	11 950
	после инфильтрации	–	–	–	1 174[3]	–	15 699[3]

[1] Легко восстанавливаемая фракция – экстрагируемая раствором: гидроксиламин гидрохлорид (0,1 моль $л^{-1}$) + азотная кислота (0,01 моль $л^{-1}$).
[2] Умеренно восстанавливаемая фракция – экстрагируемая раствором: щавелевая кислота (0,1 моль $л^{-1}$) + оксалат аммония (0,175 моль $л^{-1}$).
[3] Различия содержания до и после инфильтрации значимы на уровне $p < 0,05$.
[4] н. о. – не определено.

Для этого подготовили три вида раствора $NaHCO_3$ (0,04 моль $л^{-1}$): эксперимент № 1 – в деионизированной воде на воздухе; эксперимент № 2 – в деионизированной воде в атмосфере азота; эксперимент № 3 – в образце подземных вод в атмосфере азота. Последняя система должна аппроксимировать условия отсутствия воздуха в подземных водах. Аэробные условия поддерживали, готовя раствор в насыщенной воздухом деионизированной воде при стандартных атмосферных условиях. Самая высокая скорость выщелачивания мышьяка была получена для насыщенного воздухом раствора (эксперимент № 1), далее следовал анаэробный раствор (эксперимент № 2), и наименьшая скорость получена для анаэробных подземных вод (эксперимент № 3) (рис. 11.7). Концентрация мышьяка резко увеличивалась в течение суток, а затем более медленно в последующие дни.

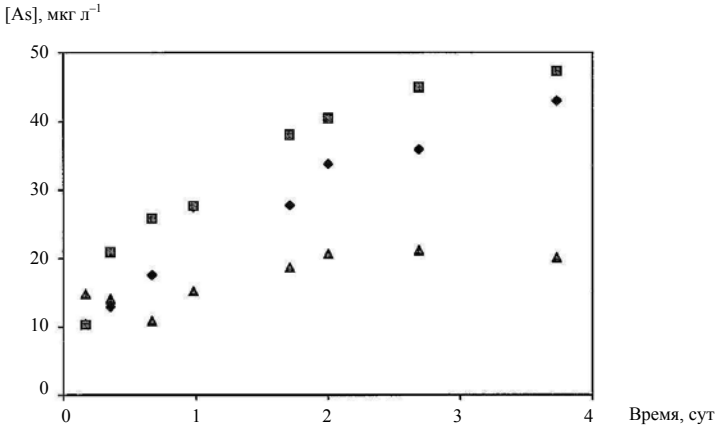

Рис. 11.7. Изменение скорости выщелачивания мышьяка из песчаника со временем при аэробных / анаэробных условиях, $[NaHCO_3]$ = 0,04 моль $л^{-1}$ [121]:

(■) в деионизированной воде на воздухе, (◆) в деионизированной воде в атмосфере азота, (▲) в образце подземных вод в атмосфере азота.

Влияние pH

Влияние концентрации иона водорода H^+ на выделение мышьяка проверяли в диапазоне pH 2–10. Значение pH раствора $NaHCO_3$ (0,04 моль $л^{-1}$) было равно 8,5, поэтому pH регулировали, используя концентрированную HCl или NaOH.

Результаты выщелачивания мышьяка при различных значениях pH показаны на рис. 11.8. Значимое выделение мышьяка (2,6–16,4% общего As) получено в диапазонах pH < 1,9 и в интервале pH от 8,0 до 10,4. Учитывая, что ион HCO_3^- является главной формой карбоната при pH между 6,3 и 10,3,

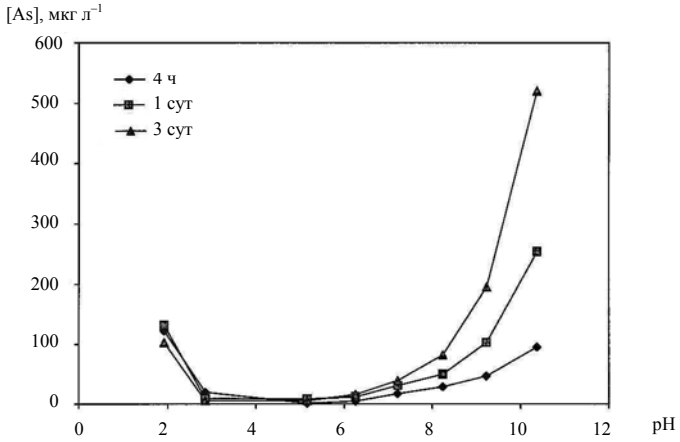

Рис. 11.8. Выделение мышьяка из песчаника на воздухе в растворах с различным pH [121]

а при pH 10,3 преобладает CO_3^{2-} (значения pK_a для системы карбоната составляют 6,3 и 10,3), можно предположить, что CO_3^{2-} – основной агент, выщелачивающий мышьяк [121]. Хотя CO_3^{2-}, по-видимому, был намного эффективнее HCO_3^- в выщелачивании мышьяка, для всех экспериментов по инфильтрации использовали HCO_3^-, чтобы аппроксимировать условия подземных вод. Их диапазон pH составлял 7,1–7,3, и самой распространенной разновидностью карбоната, видимо, был HCO_3^-. Относительно высокое выделение мышьяка при низком pH (< 1,9) можно объяснить растворением поглотителя мышьяка в кислых условиях, а не конкурентным вытеснением карбонат-ионом [121].

После 3 суток инкубации восьми образцов пород с различным содержанием мышьяка (1,6–70,7 мг кг$^{-1}$) в растворах $NaHCO_3$ (0,04 моль л$^{-1}$) при деаэрированных условиях 0,3–4,0% первоначально присутствовавшего мышьяка мигрировали с инфильтрующимся потоком. Найдено линейное соотношение между содержанием мышьяка в образцах породы и фильтратах. **Полученные результаты позволяют предположить, что концентрация растворенного мышьяка в подземных водах была связана с количеством мышьяка в породах водоносного горизонта**. Метод разделения путем ионного обмена показал, что главная разновидность мышьяка в фильтратах, полученных в атмосфере азота, была отрицательно заряжена. Эта разновидность составляла 95–100% общего мышьяка в фильтратах, независимо от его содержания в образце породы [121].

11.4. Механизмы выщелачивания мышьяка

В почвах и отложениях поведение мышьяка в значительной степени определяется присутствием соединений железа и марганца, органическим веществом, окислительно-восстановительными реакциями, гидролизом и диффузионной миграцией [121, 136, 144, 262 и др.].

Выделение мышьяка в подземные воды часто связывают с окислительно-восстановительными процессами, и в некоторых случаях одним из определяющих процессов является окисление As-содержащих сульфидов. Другим источником мышьяка в подземных водах потенциально могут быть содержащие мышьяк гидроксиды, если развиваются восстановительные условия или если эти гидроксиды мигрируют как коллоиды в водоносном горизонте.

11.4.1. Окисление / восстановление в присутствии сульфидов

Увеличение содержания мышьяка в подземных водах районов сульфидных месторождений происходит благодаря окислению сульфидов: FeAsS (арсенопирит), As_2S_3 (аурипигмент), AsS (реальгар), $FeAs_2$ (леллингит). При этом образуются водные формы мышьяка $H_2AsO_4^-$, H_3AsO_4 (при высоком положительном Eh и pH ≈2), H_3AsO_3, As_2S_3 (при Eh близком к нулю, и pH ≈2–5) [10].

В подземных водах напорного песчаного водоносного горизонта в восточном Висконсине (США) установлены высокие концентрации мышьяка (до 12 000 мкг $л^{-1}$) [214]. Анализ данных по скважинам показал, что понижение статических уровней воды в бытовых скважинах ниже кровли вторичного сульфид-содержащего цементного горизонта сильно коррелировало с высокими концентрациями мышьяка в подземных водах, и самое серьезное загрязнение мышьяком было вызвано локализованными в скважине взаимодействиями воздуха, воды и сульфидов. И хотя загрязнение мышьяком было обусловлено окислением природных сульфидов, на него влияли колебания уровня воды из-за откачки бытовыми скважинами или изменения климата, которые могут расширять географические области, где происходит загрязнение [214].

M-J. Kim и др. [121] предполагали, что в *восстановительной среде песчаника* (Мичиган) в присутствии иона сульфида (обычного в подземных водах в Мичигане) и As(V), и As(III) быстро и восстановительно преобразуются в нерастворимые осадки сульфида мышьяка:

$$2H_3AsO_3 + 3H^+ + 3HS^- \rightarrow As_2S_3(\text{аурипигмент}) + 6H_2O,$$

$$2As_2S_3 + 2H^+ + 4e^- \rightarrow 4AsS(\text{реальгар}) + 2HS^-.$$

В анаэробной среде мышьяк может также формировать большое количество устойчивых сульфосолей с различным отношением S : As, которые можно представить следующей обобщенной формулой: $mM^{I}_{2}S \cdot nM^{II}S \cdot oM^{I}AsS_2 \cdot pM^{II}(AsS_2)_2$, где M^{I} и M^{II} соответствуют одновалентным и двухвалентным металлам [213]. Состояние окисления мышьяка в этих минералах – плюс 3 – как в трехманните ($AgAsS_2$) и сарторите ($Pb(AsS_2)_2$). Как полагают авторы [121], роль сульфидов и сульфосолей мышьяка в определении его уровней в подземных водах намного более важна, чем принято считать.

Однако в аэрированной деионизированной воде в присутствии иона бикарбоната выделение мышьяка увеличивается (см. рис. 11.2, 11.3), и количество выщелоченного мышьяка зависит от концентрации HCO_3^-. Концентрация As значимо коррелировала с концентрацией бикарбоната и в анаэробных подземных водах [169, 170].

Присутствие бикарбонат-иона HCO_3^- влияет также на окисление пирита. Увеличение окисления пирита приписывали формированию комплексов «поверхность пирита – $Fe(II)CO_3$», которые облегчают перемещение электрона от Fe(II) к O_2 или другому акцептору электронов [10, 69, 168]. В отличие от Fe^{3+}, который действует как акцептор электронов, роль HCO_3^- в окислении пирита является косвенной. Как видно из рис. 11.2, скорость окислительного выщелачивания мышьяка в присутствии иона бикарбоната выше, по сравнению с ионами железа. Таким образом, в аэробном окружении в присутствии этих ионов существуют механизмы окисления арсенопирита с выделением AsO_3^{3-} или AsO_4^{3-} или их протонированных разновидностей. Другие сульфиды мышьяка могут окисляться аналогичным образом и увеличивать аномальное содержание мышьяка в подземных водах [131].

Однако результаты исследования M-J. Kim и др. [121] показывают, что ион бикарбоната одинаково эффективен в выделении мышьяка из образцов горных пород в бескислородной деионизированной воде и подземных водах (см. рис. 11.7), позволяя предположить участие неокислительного процесса выщелачивания. Состояние окисления мышьяка в арсенопирите – минус 1 [221], и главная дилемма для сторонников арсенопирита как источника мышьяка состоит в том, что в анаэробной среде подземных вод, которая обычно содержит сульфид и высокие концентрации ионов железа и марганца, не существует никакого механизма для изменения состояния окисления на +3. Чтобы преодолеть это противоречие, некоторые авторы предположили, что арсенопирит или богатый мышьяком пирит сначала окисляется (например, в формациях перекрывающих или смежных горных пород), а затем арсенат мигрирует и восстанавливается в водоносном горизонте. Проблема этого объяснения состоит в том, что разделить циклы арсената и железа / марганца в аэробной среде не всегда легко.

Не было установлено никакой значимой связи между содержанием мышьяка и железа в образцах горной породы или между их концентра-

циями в фильтратах [121]. Авторы предположили, что в анаэробных системах за эффективное выщелачивание мышьяка ответственно формирование устойчивых арсено-карбонатных комплексов. Реакции растворения можно представить следующим образом (используя в качестве примера аурипигмент, As_2S_3):

$$As_2S_3 + HCO_3^- \rightarrow As(CO_3)^+ + AsS_2^- + HS^-, \quad (11.1)$$

$$As_2S_3 + 2HCO_3^- \rightarrow As(CO_3)_2^- + HAsS_2 + HS^-, \quad (11.2)$$

$$As_2S_3 + HCO_3^- + 2H_2O \rightarrow As(CO_3)(OH)_2^- + HAsS_2 + HS^- + H^+, \quad (11.3)$$

$$HAsS_2 + H_2O \rightarrow HAsS_2(OH)^- + H^+. \quad (11.4)$$

Хорошо известно, что ион карбоната формирует устойчивые комплексы с As(III). Классические учебники аналитической химии также указывали на удивительную растворимость сульфидов мышьяка при повышенном pH в присутствии ионов карбоната [213].

Для арсено-карбонатных комплексов нет опубликованных констант устойчивости. С помощью экстраполяции линейного графика, полученного для опубликованных констант карбонатных комплексов трехвалентных элементов (ряды лантанидов и актинидов) относительно ионных радиусов, константы устойчивости для комплексов мышьяка оценили приблизительно в 10^7 для β_1 и $10^{12,5}$ для β_2 ([133, p. 12–14]; [233, p. 986–987]). Согласно этим оценкам, которые необходимо подтвердить экспериментально, карбонатные комплексы могут быть самыми устойчивыми неорганическими разновидностями мышьяка в водной среде. В подземных водах, скорее всего, происходит дальнейшее преобразование ионной пары карбоната в обычные оксианионы мышьяка:

$$As(CO_3)_2^- + 3H_2O \rightarrow H_3AsO_3 + 2HCO_3^- + H^+,$$

$$As(CO_3)^+ + 3H_2O \rightarrow H_3AsO_3 + HCO_3^- + 2H^+,$$

$$As(CO_3)_2^- + 4H_2O \rightarrow HAsO_4^{2-} + 2HCO_3^- + 5H^+ + 2e^-,$$

$$As(CO_3)(OH)_2^- + H_2O \rightarrow H_3AsO_3 + HCO_3^-.$$

На основе экспериментальных результатов и приведенных реакций можно ожидать, что однажды сформированные карбонатные комплексы As(III) могут сохраняться в анаэробных условиях подземных вод при pH от кислого до нейтрального [121]. Устойчивость карбонатных комплексов в подземных водах представляет интерес при рассмотрении вопросов токсичности мышьяка и его удаления из питьевой воды.

Присутствие арсено-карбонатных комплексов может объяснить некоторые известные несоответствия в геохимии мышьяка в подземных водах. Например, многие авторы сообщали о весьма различных концентрациях неорганических разновидностей мышьяка в подземных водах [42, 160, 264, 271]. Часть так называемого As(V) может фактически быть карбонатными комплексами As(III), поскольку смола, обычно используемая для отделения As(III) от As(V), не способна легко различать $HAsO_4^{2-}$, $H_2AsO_4^-$, $As(CO_3)_2^-$ и $As(CO_3)(OH)_2^-$. С другой стороны, часть так называемого As(III) может быть представлена $AsCO_3^+$, который не удерживался захватывающей анионы смолой [121].

Когда аурипигмент As_2S_3 обрабатывают раствором, содержащим ионы HCO_3^-, также формируются сульфид и тиоарсенит (уравнения 11.1–11.4). Ион сульфида – обычный компонент в подземных водах Мичигана и, по-видимому, формируется при карбоксилировании сульфидов мышьяка, а также, возможно, при диссимиляторном восстановлении сульфата. Судьба тиоарсенита в анаэробных подземных водах неясна. В более щелочных средах возможна реакция с OH^- с формированием $HAsS_2(OH)^-$ [101]. При условиях от околонейтральных до кислых реакция сульфида и тиоарсенита с ионом железа, присутствующим в подземных водах в больших количествах, может приводить к формированию множества сульфосолей:

$$Fe^{2+} + 2AsS_2^- \rightarrow Fe(AsS_2)_2,$$

$$4FeS + Fe(AsS_2)_2 \rightarrow 2FeAsS \text{ (арсенопирит)} + 3FeS_2 \text{ (пирит)}.$$

Пирит и арсенопирит – обычные диагенетические минералы в песчанике Marshall. Таким образом, в некоторых случаях арсенопирит – продукт, а не причина накопления мышьяка в подземных водах [121].

11.4.2. Окисление / восстановление в присутствии оксидов

Изменение состояния мышьяка под действием окислительно-восстановительного потенциала и pH сильно влияет на его растворимость в почве. Изучено влияние окислительно-восстановительного потенциала и pH на формы и растворимость мышьяка в загрязненной почве [149]. Такая почва была отобрана в окрестности Kolin, LA (США). Участок, расположенный вблизи ванны с As, подвергался загрязнению As более 20 лет. Отобранные поверхностные образцы (0–20 см) относились к ассоциации, включавшей глинистые нагорные почвы с глинистой подпочвой [149]. Мышьяк соосаждался, как As(V), с гидроксидами железа и выделялся при их растворении. В ходе восстановления до –200 мВ содержание растворенного мышьяка увеличилось в 13 раз по сравнению с окислительными условиями при 500 мВ. Наблюдавшаяся медленная кинетика преобразования As(V) – As(III) и высокие концентрации присутствующего Mn указывают, что при

восстановительных условиях почвы растворимость мышьяка могла управляться некоторой фазой $Mn_3(AsO_4)_2$.

Прогноз влияния окислительно-восстановительного потенциала (Eh) и pH на состояние окисления As показан на рис. 11.9, который был построен на основе критически оцененных термодинамических данных [61, 135].

Можно заметить, что в зависимости от Eh и pH почвы термодинамически доминирующими в ней разновидностями As будут H_3AsO_3, $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ или As(s). Чтобы сделать диаграмму более полезной, в нее также включили окислительно-восстановительные пары $Fe(OH)_3$ / Fe(II) и MnOOH / Mn(II). Поскольку оксиды и гидроксиды железа и марганца присутствуют в различной степени окристаллизованности (аморфные, метастабильные плохо окристаллизованные и кристаллические), фактические области стабильности для этих соединений могут отличаться от рассчитанных границ от почвы к почве. Чтобы сделать измеренные значения Eh пригодными для количественной интерпретации, были также определены окислительно-восстановительные разновидности As(III) / As(V), растворимый Mn (Mn(II)), растворимое Fe (Fe(II)) и S(–II). Хотя экспериментальные данные ясно показали, что растворимость As главным образом управлялась фазой железа, активность Fe(III) в растворе была недостаточна для осаждения $FeAsO_4$. Кроме того, минерал $FeAsO_4$, если он сформируется в почве, будет растворяться до гидроксида железа и растворимого арсената согласно следующему уравнению [61]:

$$FeAsO_4 \cdot 2H_2O + H_2O = H_2AsO_4^- + Fe(OH)_3 + H^+ .$$

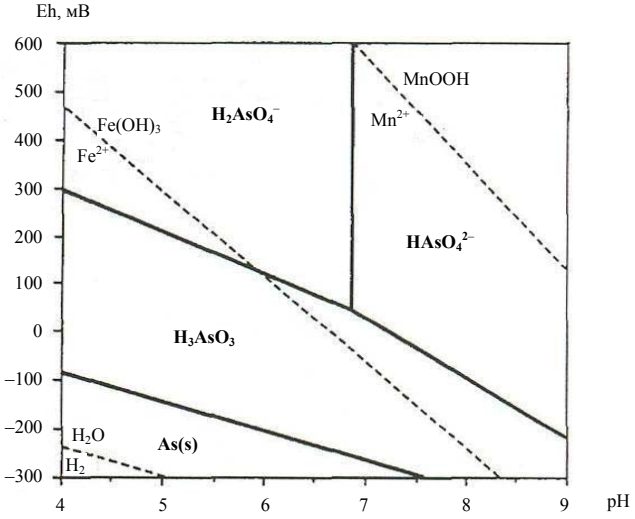

Рис. 11.9. Диаграмма Eh–pH для системы As – H_2O [149]

Выделение высоких концентраций Mn в ходе восстановления и медленная кинетика трансформаций арсенат – арсенит делают вероятным осаждение фазы $Mn_3(AsO_4)_2$ при восстановительных условиях. Это иллюстрируют следующие реакции, основанные на термодинамических данных [135, 208]:

	$\log K$
$3[MnOOH + 3H^+ + e^- = Mn^{2+} + 2H_2O]$	$3 \times 25{,}27$
$3Mn^{2+} + 2HAsO_4^{2-} = Mn_3(AsO_4)_2 + 2H^+$	8,51
$3MnOOH + 2HAsO_4^{2-} + 7H^+ + 3e^- = Mn_3(AsO_4)_3 + 6H_2O$	84,32

Принимая в последнем уравнении активности твердых фаз и H_2O за 1 и подставляя значения 7 и 0,5, соответственно, для pH и p*e* (Eh = 30 мВ), получили значения активности log α ($HAsO_4^{2-}$) = –16,91. Из этого выражения следует, что после восстановления MnOOH становится неустойчивым и очень небольшого количества растворимого As(V) достаточно, чтобы получить перенасыщенность относительно фазы арсената марганца. При восстановительных условиях формирование $Mn_3(AsO_4)_2$ могло установить верхний предел для концентраций растворенного арсената.

Таким образом, в загрязненной почве окислительно-восстановительный потенциал и pH управляют составом форм и растворимостью мышьяка. Поэтому при оценке поведения As-содержащих соединений в почве важны оба этих параметра. Качественно состав форм As изменялся согласно термодинамическим прогнозам. На более высоких окислительно-восстановительных уровнях As(V) был преобладающей формой мышьяка и растворимость As была низкой. Щелочные условия и / или восстановление As(V) до As(III) обусловливали подвижность As. При умеренно восстановительных условиях (0–100 мВ) растворимость As управлялась растворением гидроксидов железа. As соосаждался – как As(V) – с гидроксидами и выделялся в ходе их растворения. При восстановительных условиях из-за медленной кинетики трансформации As(V) – As(III) наблюдалось значительное количество термодинамически неустойчивых форм As(V). Эта низкая скорость трансформации и выделение высоких концентраций Mn в ходе восстановления делают возможным осаждение фазы $Mn_3(AsO_4)_2$. Если планируется размещение As-содержащих отходов, необходимо предусмотреть меры по поддержанию высокого окислительно-восстановительного потенциала и нещелочных условий для минимизации растворимости и подвижности As [149].

11.4.3. Окисление / восстановление с участием микроорганизмов

Авторы [118] попытались экспериментально определить процессы, влияющие на скорость восстановления водной и сорбированной фазы As(V) в присутствии микроорганизмов. Эксперименты по восстановлению про-

водили анаэробно в бутылях для сыворотки в диапазонах концентраций As(V) и глюкозы. Для восстановления As(V) в бутыли вводили затравку либо с микроорганизмами, экстрагированными непосредственно из сельскохозяйственной почвы с природно повышенной концентрацией As (необогащенная почвенная популяция), либо с чистой культурой, полученной из той же самой почвы после обогащения (выделения и размножения). При концентрациях As(V) в пределах 6–600 мкмоль $л^{-1}$ скорость восстановления As(V) почвенной культурой была первого порядка и относительно концентрации As(V), и относительно микробной биомассы. Скорости восстановления As(V) чистой культурой были в 2–10 раз больше, чем для необогащенной популяции; это позволяет предположить, что восстановители As(V) представляли только часть необогащенной популяции. Собранные данные показали, что ферментирование глюкозы и потенциальное восстановление As(V) чистой культурой были механизмом детоксикации.

В параллельном исследовании оценивали скорость восстановления As(V) необогащенной популяцией в присутствии гетита или ферригидрита. Когда окислительно-восстановительный потенциал снижался от 500 мВ примерно до 0, в суспензии гетита с высоким поверхностным охватом As водная концентрация As уменьшалась приблизительно на 30%, а в суспензии гетита с низким поверхностным охватом As увеличивалась в семь раз. В суспензии ферригидрита концентрации водного As в ходе восстановления возрастали приблизительно в 100 раз быстрее, чем в суспензии гетита при подобных исходных водных концентрациях As(V), что соответствует различиям в площади поверхности этих Fe-оксидов и в скоростях восстановительного растворения. Результаты означают, что скорости выщелачивания As в ходе восстановления в почвах сильно зависят от площади поверхности оксида и поверхностного охвата As [118].

12. МИГРАЦИЯ МЫШЬЯКА

12.1. Влияние pH на миграцию мышьяка

J. E. Darland и W. P. Inskeep [50] (см. раздел 7.2) изучили влияние pH на миграцию AsO_4^{3-} после адсорбции песком, содержащим ферригидрит, при значениях pH 4,5 и 6,5 и отметили значительное замедление, хвосты и слабый возврат внесенного AsO_4^{3-} (рис. 12.1). При увеличении pH до 8,5 миграция AsO_4^{3-} была быстрой.

Сорбция и последующее миграционное поведение AsO_4^{3-} как функции pH зависят и от поверхностного заряда сорбирующей твердой фазы, и от состава водных форм мышьяка. ТНЗ для аморфного $Fe(OH)_3$ (ферригидрит) и α-FeOOH (гетит) располагаются от 8,5 до 7,8 [232]. Можно ожидать, что ТНЗ *свободного* Fe-оксида, присутствующего в песке, попадает в этот

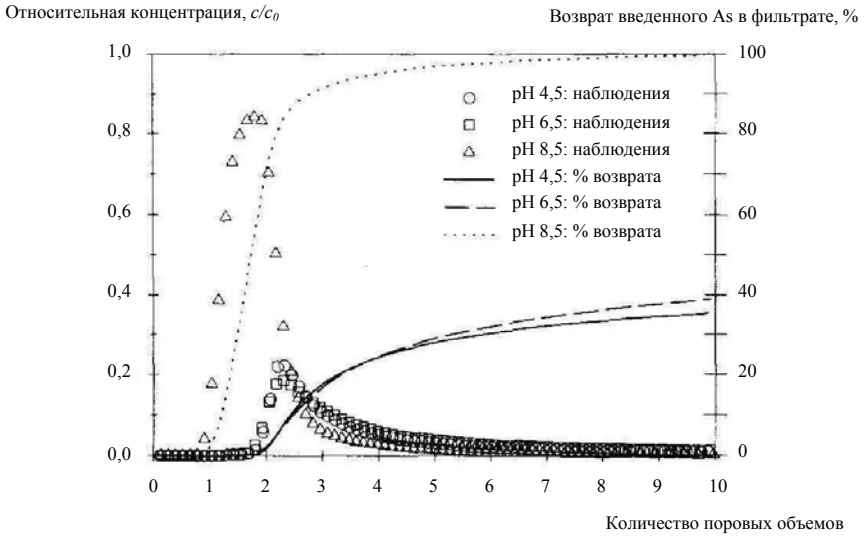

Рис. 12.1. Миграция арсената (AsO_4^{3-}) через песок [50]:

pH 4,5; 6,5 и 8,5 (буферировано CO_2); условия в колонке см. при рис. 10.2.

диапазон, и значит поверхности Fe-оксида преимущественно положительно заряжены при значениях pH 4,5 и 6,5 и отрицательно заряжены при pH 8,5. Преобладающая разновидность арсената при pH 4,5 и 6,5 – анион $H_2AsO_4^-$, а при pH 8,5 – $HAsO_4^{2-}$. Следовательно, при pH 8,5 сочетание преимущественно отрицательной поверхности и более отрицательной растворенной разновидности AsO_4^{3-} способствовало резкому увеличению подвижности мышьяка (рис. 12.1). После 10 поровых объемов процент внесенного AsO_4^{3-}, возвращенного в потоке из колонки, составлял 35,6; 39,2 и 100% при pH 4,5; 6,5 и 8,5, соответственно.

Можно было ожидать, что ни одна из преобладающих минеральных фаз, присутствующих в песке (кварц, полевые шпаты), не сорбирует заметные количества AsO_4^{3-}. Для сравнения, миграция мышьяка через очищенный кислотой кварцевый песок не показала по существу никакого замедления или хвостов при возврате > 95% в пределах пяти поровых объемов (рис. 12.2). Это согласуется с минимальной адсорбцией AsO_4^{3-} кварцем, наблюдавшейся в исследованиях серии при pH > 3 [274]. Расчетные плотности участков сорбированного AsO_4^{3-} на моль *свободного* Fe (из максимумов сорбции AsO_4^{3-}) были близки к плотностям участков, полученным для Fe-оксидов в других исследованиях, т. е. присутствующие в песке *свободные* оксиды Fe отвечали за удерживание и медленную десорбцию AsO_4^{3-} в ходе миграции при pH 4,5 и 6,5.

Увеличенная миграция AsO_4^{3-} при pH 8,5 согласуется с pH-зависимостью реакций поверхностного комплексообразования, описывающих адсорбцию AsO_4^{3-} поверхностями оксида металла, где сорбция AsO_4^{3-} резко

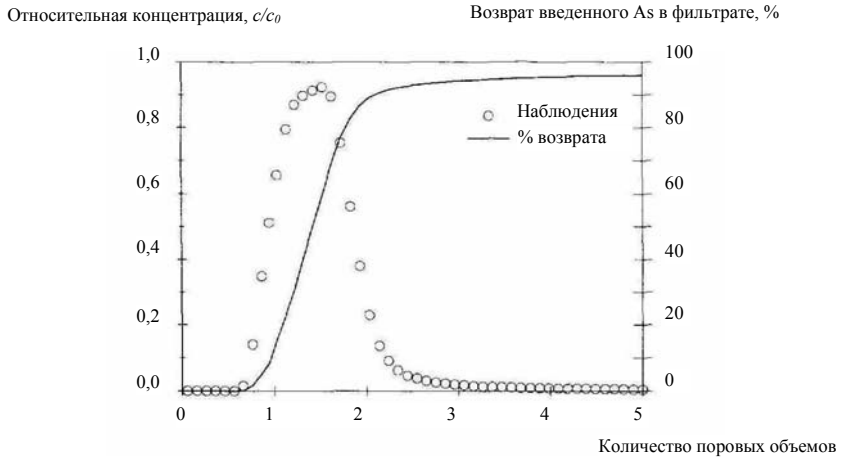

Рис. 12.2. Миграция AsO_4^{3-} через очищенный кварцевый песок при pH 7 [50]:

Условия в колонке см. при рис. 10.2.

снижается при pH > 8 [21, 192, 274]. Адсорбцию арсената Fe-гидроксидами можно классифицировать как механизм *обмена лиганда*, и EXAFS показала, что AsO_4^{3-} формирует комбинацию моно- и бидентатных комплексов с поверхностными участками гидроксида Fe [176, 263, 270]. Для адсорбции AsO_4^{3-} гетитом реакции обмена лиганда были представлены в виде уравнений [83, 92]:

$$FeOH(s) + H_3AsO_4(aq) = FeH_2AsO_4(s) + H_2O,$$

$$FeOH(s) + H_3AsO_4(aq) = FeHAsO_4^-(s) + H_2O + H^+(aq),$$

$$FeOH(s) + H_3AsO_4(aq) = FeAsO_4^{2-}(s) + H_2O + 2H^+(aq),$$

$$2FeOH(s) + H_3AsO_4(aq) = Fe_2HAsO_4(s) + 2H_2O,$$

$$2FeOH(s) + H_3AsO_4(aq) = Fe_2AsO_4^-(s) + 2H_2O + H^+(aq).$$

Зависимость сорбции AsO_4^{3-} от pH, прогнозированная по этим реакциям, подтверждает увеличенную миграцию при pH 8,5, когда поверхность отрицательно заряжена, а в растворе присутствуют анионы.

12.2. Миграция в присутствии карбонат-ионов

Чтобы проверить влияние ионов HCO_3^- / CO_3^{2-}, присутствующих в буферированных системах $CO_2(g)$, на миграцию AsO_4^{3-} при pH 8,5, J. E. Darland и W. P. Inskeep [50] (см. разделы 7.2 и 12.1) провели эксперименты в колонке с песком, содержащим ферригидрит, в атмосфере, буферированной $CO_2(g)$, и в $N_2(g)$ (рис. 12.3). Образцы выходного потока обеих систем периодически анализировали на общую щелочность, что дало средние значения концентраций карбоната 1,2 ммоль $л^{-1}$ и < 0,1 ммоль $л^{-1}$ в системах $CO_2(g)$ и $N_2(g)$, соответственно. Значение $[HCO_3^-]$ = 1,2 ммоль $л^{-1}$ согласуется с равновесием $\rho CO_2(g)$ = 0,0003 атм при pH 8,5.

После промывания десятью поровыми объемами процент возврата AsO_4^{3-} в выходном потоке колонки был 100% в присутствии $CO_2(g)$ и > 95% в системе $N_2(g)$ (рис. 12.3). Хотя большинство (≈90%) введенного AsO_4^{3-} было элюировано за три поровых объема, в обеих колонках все же наблюдались хвосты. Миграция AsO_4^{3-} в системе, буферированной $CO_2(g)$, показала небольшое увеличение возврата после трех поровых объемов, т. е. в ходе миграции могла происходить некоторая конкуренция HCO_3^- / CO_3^{2-} с AsO_4^{3-} за адсорбционные участки. Однако результаты приведенного сравнения подтверждают, что **увеличение миграции AsO_4^{3-} зависело прежде всего от знака поверхностного заряда сорбирующей твердой фазы, от состава водных форм мышьяка и, в некоторой степени, от конкуренции ионов HCO_3^- / CO_3^{2-}** [50].

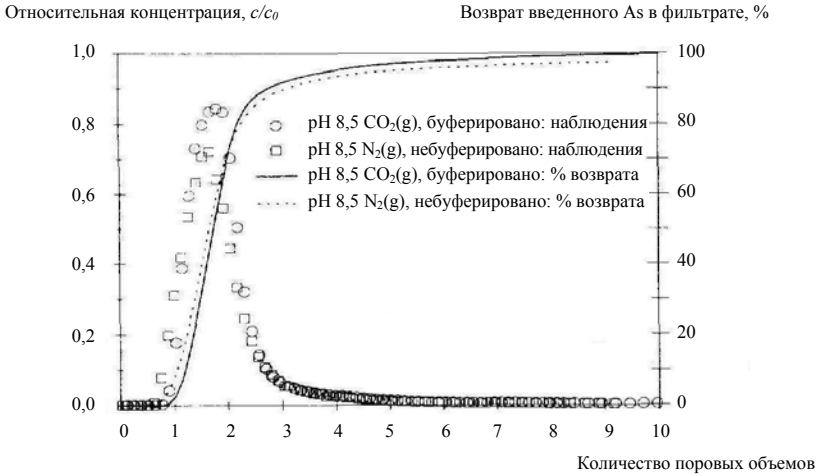

Рис. 12.3. Миграция AsO_4^{3-} в песке при pH 8,5 в присутствии CO_2(g) / N_2(g) [50]:

Условия в колонке см. при рис. 10.2.

12.3. Влияние конкуренции фосфата на миграцию мышьяка

В том же эксперименте [50] увеличение добавки PO_4^{3-} во входном потоке колонки при pH 4,5 приводило к повышению возврата внесенного мышьяка и заставляло кривые проскока смещаться влево, указывая на уменьшение удерживания мышьяка (см. рис. 10.2). Эти результаты согласуются с другими исследованиями, демонстрировавшими увеличение подвижности арсената в присутствии фосфата [189]. После промывания десятью поровыми объемами процент возврата внесенного AsO_4^{3-} в выходном потоке колонки был 35,6; 36,7; 63,5 и 88,4% при исходных концентрациях PO_4^{3-}, равных 0; 13,4; 134 и 1340 мкмоль л$^{-1}$, соответственно. С добавлением фосфата 1340 мкмоль л$^{-1}$ проскок AsO_4^{3-} происходил вскоре после одного порового объема и имел пиковую концентрацию (c/c_0) около 1,2.

Кривые проскока AsO_4^{3-} в присутствии варьирующих концентраций PO_4^{3-} при pH 6,5 (рис. 12.4) показали такое же общее поведение, как и при pH 4,5, но во всех случаях возврат внесенного AsO_4^{3-} был больше при pH 6,5, чем при pH 4,5, что согласуется с влиянием pH, отмеченным выше на рис. 12.1. После промывания десятью поровыми объемами процент возврата внесенного AsO_4^{3-} в выходном потоке колонки был 39,2; 45,0; 67,9 и 91,6% при исходных концентрациях PO_4^{3-} 0; 13,4; 134 и 1340 мкмоль л$^{-1}$, соответственно. И вновь с добавлением 1340 мкмоль л$^{-1}$ проскок AsO_4^{3-} происходил чуть позже одного порового объема и имел $c/c_0 > 1$.

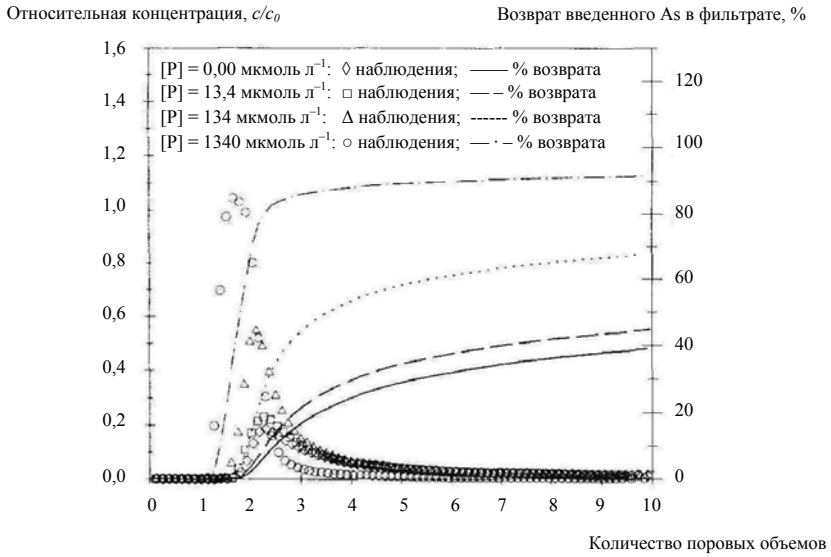

Рис. 12.4. Миграция AsO_4^{3-} в песке при pH 6,5 (буферировано CO_2) в присутствии иона PO_4^{3-}: $[PO_4^{3-}] = 0$; 13,4; 134 и 1340 мкмоль л$^{-1}$ [50]:

Условия в колонке см. при рис. 10.2.

Наблюдение, что в присутствии PO_4^{3-} в концентрации 1340 мкмоль л$^{-1}$ при pH 4,5 и 6,5 отношение c/c_0 для проскоков AsO_4^{3-} было больше единицы, указывает, что AsO_4^{3-} концентрировался на ведущем ребре кривой проскока PO_4^{3-}. Измерение концентрации PO_4^{3-} в выходном потоке колонки методом ионной хроматографии подтвердило, что проскок PO_4^{3-} происходил сразу после AsO_4^{3-}. Возврат внесенного AsO_4^{3-} резко увеличивался при добавлении PO_4^{3-} в концентрации 1340 мкмоль л$^{-1}$ во входную нагрузку, но все же не превышал 92%. Это может означать, что некоторые участки сорбции на песке были специфическими для AsO_4^{3-}, или что десорбция AsO_4^{3-} оставалась ограниченной кинетически даже в присутствии высоких концентраций PO_4^{3-} [50].

Таким образом, на миграцию мышьяка оказывает влияние присутствие ионов фосфата и, в некоторой степени карбоната, а также изменение кислотно-щелочных условий, происходит совпадение знаков заряда поверхности поглотителя и адсорбируемого иона.

12.4. Коллоиды

Хотя изолирующее действие гидроксидов железа обычно препятствует токсичному накоплению мышьяка в природных водах, считается, что он мигрирует в форме различных неохарактеризованных комплексов: и как разнообразные хелатированные и другие органические соединения, и в коллоидной форме, адсорбированной оксидом железа, силикатом или коллоидами глины [124]. Коллоиды железа обычно проходят через используемые фильтровальные устройства. Учитывая адсорбционную способность оксидов железа для мышьяка, можно допустить его **миграцию с коллоидами**, и поэтому следует оценивать такую возможность на участках, где обнаружено загрязнение подземных вод мышьяком [124].

13. МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ И МИГРАЦИИ AS(V) В ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ

Реактивное взаимодействие As(V) с подповерхностной средой существенно влияет на движение As в почвах и подземных водах. Как уже отмечалось, гидроксиды Fe сильно взаимодействуют с растворенным As(V) и степень его адсорбции чрезвычайно pH-зависима. Помимо pH на адсорбцию As(V) также влияет присутствие других ионов. Один из наиболее значимых – ион фосфата PO_4^{3-}, так как он демонстрирует сходное химическое поведение [115]. Модели поверхностного комплексообразования позволяют рассчитывать конкурентную адсорбцию As(V) и P(V) минералами и почвами [141, 142].

Мало внимания уделялось скоростям адсорбции / десорбции и их влиянию на миграцию мышьяка, хотя адсорбция As(V) некоторыми гетерогенными материалами может происходить в течение некоторого времени: несколько недель или дольше [137]. Отмечено значимое влияние скорости поровых вод, pH и PO_4^{3-} на миграцию As(V) через колонки песка [50, 51]. Однако эти явления не были хорошо изучены в системах с потоком через гетерогенную (т. е. многокомпонентную) пористую среду.

В [270] описаны результаты изучения адсорбции и миграции As(V) в гетерогенной подповерхностной среде и определены: 1) первичные физические и химические параметры, влияющие на адсорбцию и миграцию As(V), с упором на процессы, которые обусловливают неидеальную (т. е. нелинейную, зависящую от скорости) миграцию; 2) способности обычно используемых моделей прогнозировать адсорбцию и миграцию As(V) в гетерогенной среде.

Почва, использованная в исследовании [270], получена с водораздела Melton Branch в резервации Окридж американского Министерства энергетики в восточном Теннеси. Образцы отобраны на глубине 1,5 м из С-горизонта илистого суглинка, выветрелого из прослоенных последовательностей «сланец – известняк». Известняк выветрился до массивных линз глины, лишенных карбонатов, а более стойкий сланец – до сильно трещиноватого сапролита. Эту почву выбрали, поскольку она сильно покрыта оксидами железа, которые, как известно, участвуют в адсорбции и миграции As(V) в подповерхностной среде.

Проводили и моделирование равновесной адсорбции, и объединенное моделирование адсорбции и миграции. Изотермы серии равновесий были

рассчитаны посредством двух обычных неэлектростатических моделей. К экспериментальным данным подогнали и линейную изотерму (1.4), и изотерму Фрейндлиха (1.2).

Поскольку изученная почва сильно покрыта Fe-оксидами, авторы [270] предполагали, что адсорбцией As(V) управлял гидроксид железа (HFO), и представляли pH-зависимую адсорбцию As(V) посредством обобщенной модели адсорбции двойного слоя [64], разработанной для адсорбции HFO катионов и анионов. Эту модель выбрали, поскольку она широко используется Агентством по охране окружающей среды США для описания и количественного определения адсорбционного поведения загрязнителей-металлов и металлоидов [252]. Доказано, что этот подход хорошо работает при прогнозировании адсорбции As(V) отложениями водоносных горизонтов [265] и депонированными твердыми отходами [139].

В [270] модель [64] использовали при расчете диапазонов адсорбции As(V) для всех экспериментальных наборов данных, кроме эксперимента с CO_3^{2-} (поскольку в модели не были доступны никакие константы равновесия для адсорбции CO_3^{2-} к HFO). В модель были включены реакции поверхностного комплексообразования As(V):

$$>Fe–OH + AsO_4^{3-} + 3H^+ \leftrightarrow >Fe–H_2AsO_4^0 + H_2O, \quad (13.1)$$

$$>Fe–OH + AsO_4^{3-} + 2H^+ \leftrightarrow >Fe–HAsO_4^- + H_2O, \quad (13.2)$$

$$>Fe–OH + AsO_4^{3-} + H^+ \leftrightarrow >Fe–AsO_4^{2-} + H_2O, \quad (13.3)$$

$$>Fe–OH + AsO_4^{3-} \leftrightarrow >Fe–OHAsO_4^{3-}, \quad (13.4)$$

где >Fe – представляет связанное на поверхности Fe. Из-за химического подобия PO_4^{3-} и AsO_4^{3-}(V) поверхностные реакции, использованные для описания взаимодействия PO_4 с поверхностью ≡Fe-групп, аналогичны уравнениям 13.1–13.4 с заменой As на P. Однако константы равновесия отличаются, отражая относительную силу поверхностных связей PO_4^{3-} и ≡Fe. Уравнения массового баланса и действия масс, включенные в модель, были решены с помощью MINTEQA2 (версия 4.0) и ее стандартной термодинамической базы данных, включающей уравнения 13.1–13.4. Параметры типа удельной площади поверхности и плотности участков взяты в [64].

Эксперименты в колонке промоделировали, используя одномерное уравнение реакции адвекции – дисперсии:

$$\rho_b \frac{\partial q}{\partial t} + \theta \frac{\partial c}{\partial t} = \theta D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (13.5)$$

где ρ_b – объемная плотность почвы (масса, M, длина, L^{-3}), t – время (T), θ – объемное содержание воды ($L^3\ L^{-3}$), c – концентрация в растворе ($M\ L^{-3}$),

D – коэффициент гидродинамической дисперсии ($L^2\ T^{-1}$), x – расстояние по колонке (L), v – средняя скорость Дарси ($L\ T^{-1}$), q – адсорбированное количество ($M\ M^{-1}$).

При моделировании обычно предполагают, что миграция реактивных загрязнителей происходит с локальным равновесием, т. е. процесс адсорбции протекает быстро по сравнению с миграцией посредством дисперсии и адвекции [39]. Если получено адсорбционное равновесие, то соотношение между мгновенными скоростями изменения адсорбированного количества и водной концентрации можно рассчитать, дифференцируя уравнение Фрейндлиха 1.2 относительно времени:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = (1/n)Kc^{1/n-1}\frac{\partial c}{\partial t}\ . \qquad (13.6)$$

Уравнения 13.5 и 13.6 – это система частных дифференциальных уравнений, которая представляет реактивную модель миграции в предположении локального равновесия. Если изотерма адсорбции линейна (т. е. $n = 1$), то систему уравнений 13.5 и 13.6 можно решить аналитически; полученную модель называют линейной моделью локального равновесия (LLE). Если изотерма адсорбции нелинейна ($n \neq 1$), то систему 13.5–13.6 следует решать численно, и полученную модель называют нелинейной моделью локального равновесия (NLLE). Модели LLE и NLLE были применены с использованием мультиреакционной модели миграции (MRTM) [216], которая решает уравнения численно. Чтобы подтвердить правильность результатов MRTM, численное решение модели LLE сравнили с аналитическим решением. Подгонки моделей к экспериментальным данным охарактеризовали количественно, рассчитав среднеквадратичную ошибку (RMSE) прогноза для экспериментальных точек данных.

После установления минимального времени для приведения в равновесие, определили изотерму серии адсорбций при природном pH почвы 4,5 (рис. 13.1). Результаты показывают, что с увеличением охвата поверхности происходит снижение адсорбционной способности этой почвы для As(V) и миграция As(V) в подповерхностной среде существенно сдерживается взаимодействием с твердой фазой. Данные располагались явно нелинейно, но к ним подогнали линейную изотерму, поскольку при моделировании реактивной миграции растворенного вещества обычно используют линейную аппроксимацию адсорбции, несмотря на ее ограничения [34, 39]. Линейной изотерме лучше всего соответствовала константа равновесия $K_d = 345 \pm 33$ л кг$^{-1}$. Подгонка данных к изотерме Фрейндлиха была более точной и дала следующие оценки параметров: $K_F = 278 \pm 1$ л кг$^{-1}$ и $1/n = 0{,}32 \pm 0{,}02$. Эти параметры использовались впоследствии в прогнозировании результата экспериментов по миграции As(V).

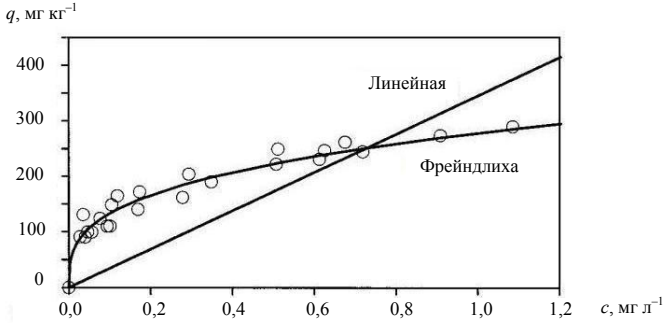

Рис. 13.1. Изотермы адсорбции As(V) [270]:

pH 4,5; фоновый раствор $NaNO_3$, I = 0,01 моль $л^{-1}$.

В большинстве случаев получено достаточно хорошее согласие между экспериментальными данными и прогнозами модели при соответствующих предположениях в моделировании. Это означает, что адсорбционную способность гетерогенных, многокомпонентных материалов для As(V) можно прогнозировать, зная содержание в почве Fe-оксидов и pH в пределах рассчитанной RMSE.

Данные серийных экспериментов указывают на несколько усложняющих факторов, от которых могут зависеть адсорбция и миграция As(V) в системах с потоком. Сюда входят нелинейная адсорбция, неравновесие адсорбции и влияние химических параметров (pH и присутствие фосфатов) на миграцию мышьяка в подповерхностной среде. Далее были проведены эксперименты в колонке, чтобы установить влияние этих параметров в системах с потоком.

При природном pH почвы 4,5 кривая проскока была асимметрична (рис. 13.2), что характерно и для нелинейной адсорбции, и для адсорбции с ограниченной скоростью [39]. Кривая проскока демонстрирует значимое удерживание As(V) из-за химических взаимодействий с подповерхностными материалами. Фиксируемые концентрации As(V) не появлялись в потоке из колонки почти до 200 поровых объемов. Миграционный эксперимент также проиллюстрировал другое явление, не выявленное в серии, – присутствие необратимо адсорбированной и / или медленно десорбирующейся фракции. После более 100 поровых объемов десорбции концентрация As(V) уменьшалась очень медленно, проявляя эффект хвоста. В этой точке численное интегрирование кривой потока показало, что возврат As(V) составил только 44% поступления общего As(V). Низкий возврат позволяет предположить, что значительная доля исходного мышьяка фактически необратимо адсорбировалась почвой. Присутствие необратимой или медленно десорбирующейся фракции было также обнаружено на загрязненных As участках [125, 126].

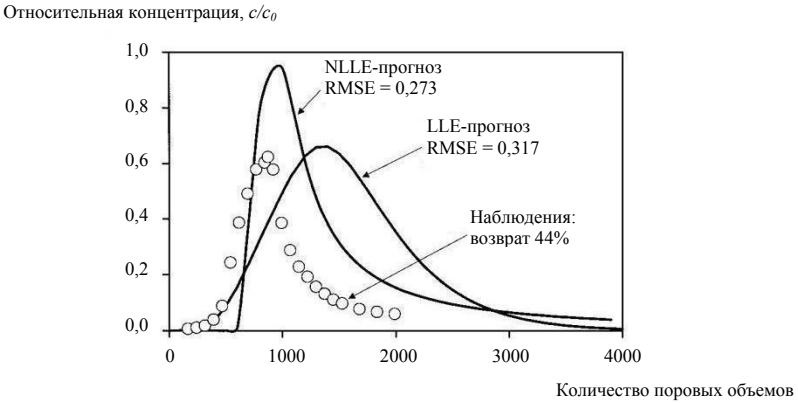

Рис. 13.2. Относительная концентрация As(V) в выходном потоке в зависимости от количества инфильтровавшихся поровых объемов [270]:

pH = 4,5; фоновый раствор $NaNO_3$, I = 0,01 моль л$^{-1}$; c_o = 1 мг л$^{-1}$; скорость поровых вод 0,53 см мин$^{-1}$.

Проскок As(V) прогнозировали по построенной изотерме (см. рис. 13.1) и двум моделям равновесной адсорбции. Обе модели предполагают, что мгновенно создается адсорбционное равновесие между жидкостью и твердой фазой. Модель LLE прогнозировала пиковую концентрацию As(V), подобную таковой для экспериментальных данных. Однако прогнозный пиковый проскок происходил приблизительно на 600 поровых объемов позже наблюдаемого. Эта модель тоже не показала хвоста, наблюдавшегося на кривой проскока по данным эксперимента. Модель также завысила количество As(V), доступного для возврата, поскольку в прогнозной кривой проскока получен 100% возврат, тогда как на экспериментальной кривой – только 44%. Различие между экспериментальными и прогнозными результатами можно приписать нарушениям основных предположений модели: нелинейности изотермы и зависимости адсорбционного равновесия от скорости. Заданная скорость поровых вод (53 см мин$^{-1}$) приводит к значению времени гидравлического присутствия 3,21 мин, которое слишком мало для установления равновесия между As(V) и почвой согласно кинетическим данным (рис. 13.3). Недостатки этой модели примечательны, поскольку она обычно используется при прогнозировании миграции As(V) [41] и других загрязнителей в подповерхностной среде [34].

Модель NLLE, использующая параметры нелинейной изотермы Фрейндлиха (K_F = 278 л кг$^{-1}$ и $1/n$ = 0,32), прогнозировала данные точнее, чем модель LLE.

И NLLE, и LLE предполагают полную обратимость адсорбционной реакции. Однако модель LLE не показала такой эффект хвоста, как модель

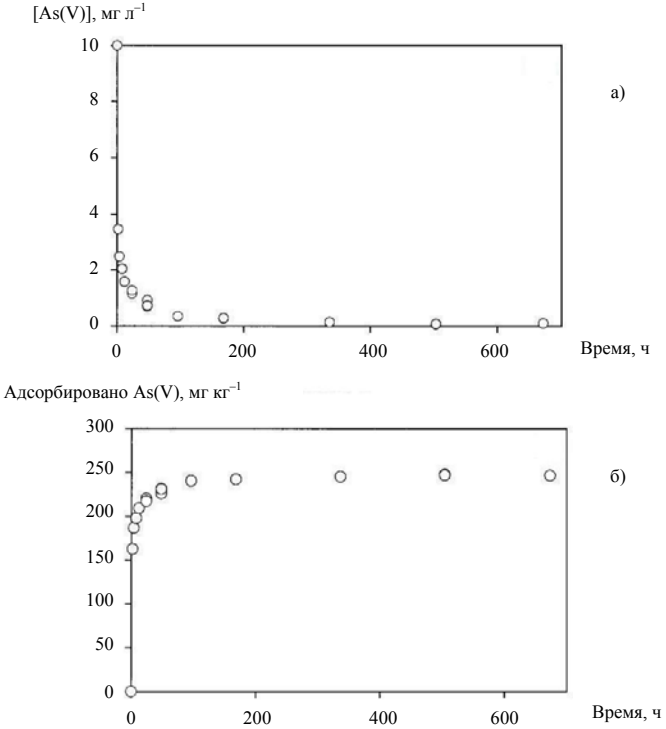

Рис. 13.3. Адсорбция As(V) как функция времени [270]:

а) водная фаза, б) содержание в твердой фазе; 40 г $л^{-1}$ почвы; pH 4,5; фоновый раствор $NaNO_3$, $I = 0{,}01$ моль $л^{-1}$.

NLLE и экспериментальные данные. Различия в двух моделях указывают, что линейность или нелинейность, с которой можно описать данные изотермы, играет ключевую роль в прогнозе кривых проскока даже в отсутствие зависимости адсорбции от скорости.

Присутствие необратимой или медленно десорбирующейся фракции обнаружило интересное явление по сравнению с прогнозированными результатами в предположении адсорбционного равновесия (см. рис. 13.2). Адсорбция с ограниченной скоростью теоретически способствует большей подвижности подповерхностных загрязнителей по сравнению с теми, которые быстро достигают адсорбционного равновесия, что подтверждает исходная кривая проскока. Обнаружимая концентрация As(V) появилась в потоке из колонки раньше, чем прогнозировалось обеими моделями. Однако из-за присутствия необратимой или медленно десорбирующейся фракции пиковая водная концентрация и общий возврат As(V) были ниже,

чем прогнозированные по двум равновесным моделям. Это может иметь большое значение для подповерхностного загрязнения As(V). Хотя подповерхностный As(V) может достигнуть заданной точки (например, границы участка) быстрее, чем прогнозируется моделями, общая подвижность в терминах максимальных концентраций и общего возврата может быть ниже, чем прогнозированная по моделям.

Повышение скорости поровых вод в три раза от 0,53 до 1,6 см мин$^{-1}$ (уменьшение времени присутствия в колонке от 3,2 до 1,1 мин) значительно увеличило подвижность As(V) (рис. 13.4) – еще одно подтверждение адсорбционного неравновесия. Обнаружимые концентрации As(V) в выходном потоке наблюдались приблизительно после 15 поровых объемов – на порядок быстрее, чем при более низкой скорости поровых вод 0,53 см мин$^{-1}$. Примерно через 875 поровых объемов относительная концентрация в потоке достигла максимума 0,850. Важно, что необратимая или медленно десорбирующаяся фракция и связанная с этим степень удерживания (хвост) также уменьшились. Приблизительно после 1800 поровых объемов концентрация As(V) в выходном потоке стала ниже предела обнаружения и возврат As(V) составил 76%. При более высокой скорости поровых вод происходили уменьшение количества поровых объемов, требуемого для проскока, и увеличение пиковой относительной концентрации проскока и возврата As(V). Повышенная скорость поровых вод также оказала заметное влияние на асимметрию кривой проскока, характерную для адсорбционного неравновесия.

Как прогнозировалось по данным серии (рис. 13.5), повышение pH от 4,5 до 9,0 значительно увеличило подвижность As(V) (рис. 13.4). Это определили по начальному проскоку, пиковой концентрации проскока и общему

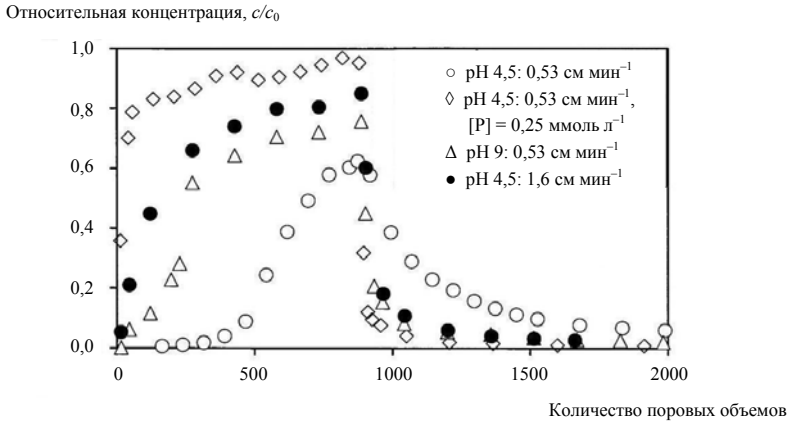

Рис. 13.4. Влияние скорости поровых вод, pH и [PO_4^{3-}] на миграцию As(V) [270]:

Фоновый раствор $NaNO_3$, I = 0,01 моль л$^{-1}$; c_o = 1 мг л$^{-1}$.

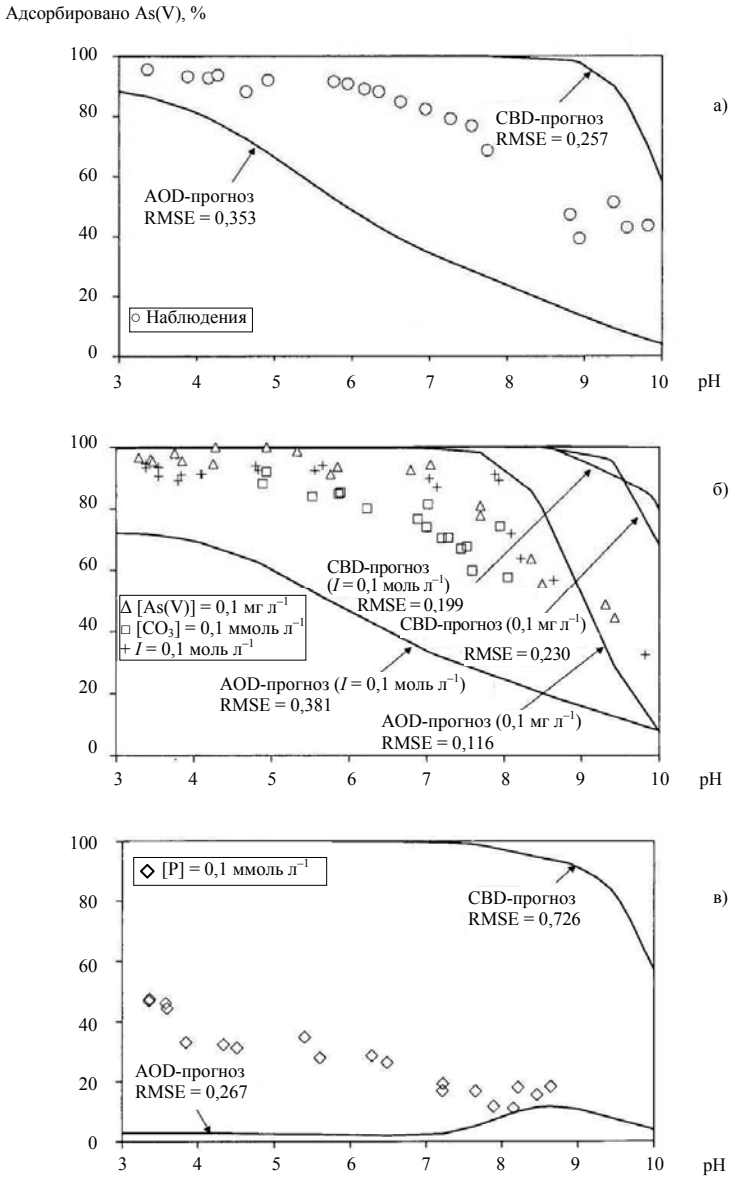

Рис. 13.5. Влияние различных факторов на адсорбцию As(V) [270]:

а) pH; б) ионной силы (I), [As(V)] и [CO_3^{2-}]; в) [PO_4^{3-}]; суспензия почвы 5 г л$^{-1}$. Если не указано иначе, фоновый раствор $NaNO_3$, I = 0,01 моль л$^{-1}$, [As(V)] = 1 мг л$^{-1}$.

возврату As(V). При той же скорости поровых вод проскок As(V) начался после < 15 поровых объемов при pH 9 по сравнению с > 200 поровых объемов при pH 4,5. Кроме того, общий возврат увеличился до > 65%. Хвост также уменьшился: после 2000 поровых объемов потока концентрация As(V) была ниже предела обнаружения (< 5 мкг $л^{-1}$). Изменение pH дополнило результаты серии равновесных экспериментов, показав, что увеличение pH приводит к уменьшению общей адсорбции. Эти результаты означают, что снижение адсорбированного количества приводит к соответствующему уменьшению количества необратимо или медленно десорбирующегося As(V).

Присутствие иона PO_4^{3-} оказало наиболее сильное влияние на адсорбцию мышьяка и как результат – на подвижность и общий возврат As(V). Фиксируемая концентрация мышьяка появилась в потоке почти немедленно. Возврат As(V) из этой колонки был 92% – наиболее высокий из всех проведенных экспериментов. Добавление PO_4^{3-} уменьшило необратимую или медленно десорбирующуюся фракцию, что сильно увеличило подвижность As(V).

Результаты по влиянию фосфата важны. В отсутствие PO_4^{3-} мышьяк был относительно неподвижным анионом, а в присутствии фосфата ($[PO_4^{3-}]$ = 0,25 ммоль $л^{-1}$) – относительно подвижным. Хотя это содержание PO_4^{3-} выше, чем во многих подповерхностных системах, фосфат повсеместно присутствует в природе. Кроме того, существует множество сельскохозяйственных районов, где и мышьяк, и фосфат добавляют в почву как пестицид или удобрение.

14. ФОРМИРОВАНИЕ ТВЕРДЫХ ФАЗ МЫШЬЯКА

Формирование твердых фаз мышьяка, которое ограничивало бы его растворимость в сточных и природных водах, было предметом серьезных исследований и предположений [78, 139, 203, 210, 244]. Поиск в минералогических базах данных, доступных в Интернете, показывает, что существует более 490 известных минералов, которые содержат мышьяк в качестве первичного компонента. Эти минералы включают сульфиды мышьяка, арсенаты и арсениды и присутствуют в уникальных геологических условиях типа рудных месторождений и геотермальных обстановок. Множество попыток идентификации возможного влияния растворимости на концентрации As(V) и As(III) основывались на геохимических расчетах растворимости. Поскольку термодинамические константы и кинетические данные существуют для очень ограниченного числа твердых фаз мышьяка [210] и даже эти данные недостаточно надежны, расчеты растворимости мышьяка на термодинамической основе в лучшем случае проблематичны [30].

14.1. Арсенатные минералы в почвах и их растворимость

Понимание формирования твердой фазы As в почвах важно, поскольку это может влиять на концентрации мышьяка в растворе. Многие исследователи допускали, что в кислых почвах, возможно, наиболее обычны арсенаты Fe и Al [210]. Найдена высоко значимая корреляция между As и Fe_2O_3 в почвах юго-востока Италии [194]. Вероятно, в этих почвах концентрации As определяются арсенатом Fe. Вышеупомянутые сообщения и многие другие [78, 149] допускали формирование некоторого вида соединений As–Fe, As–Al и As–Ca в почвах, но точная химическая природа таких ассоциаций не была определена. Для изучения их химической природы применяют термодинамические расчеты.

Арсенатные минералы, видимо, формируются в системах окисленных почв [78, 149, 194]. Рассчитаны термодинамические изотермы растворимости различных арсенатов (рис. 14.1). Арсенаты Cd, Ni, Pb, Cu и Zn были более растворимы, чем $Ca_3(AsO_4)_2$(c) («c» обозначает кристаллическую форму), и не показаны на рис. 14.1. Изотермы растворимости $Fe_3(AsO_4)_2$(c),

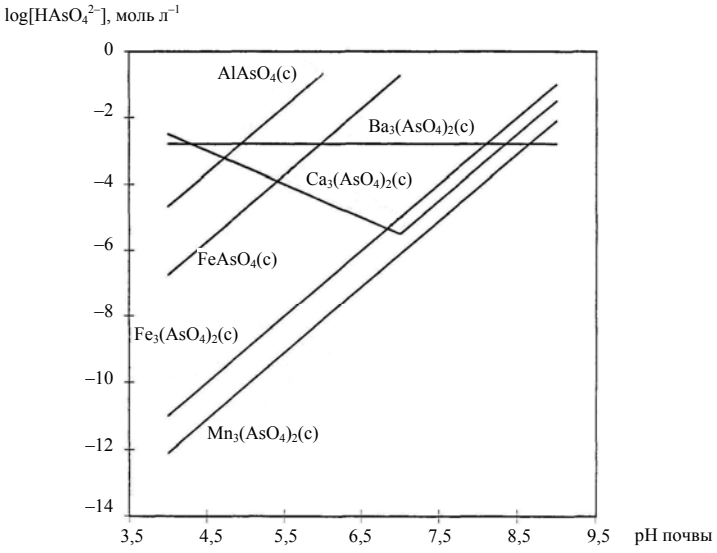

Рис. 14.1. Термодинамические изотермы растворимости арсенатных минералов в почвах [210]:

Расчет проведен на основе констант равновесия из табл. 4.1.

$Ca_3(AsO_4)_2$(c) и $Mn_3(AsO_4)_2$(c) очень близки, и в щелочных почвах в каждом практическом случае могут формироваться все или любые из этих соединений. Предполагается, что из-за сходства зарядов ионов взаимодействие между Mn и As в почвах ограничено. Арсенаты Al и Fe(III) слишком растворимы, чтобы существенно присутствовать в щелочных почвах.

Подтверждая это предположение, спектроскопические результаты ясно показали, что в ходе рассмотренных выше экспериментов C. C. Fuller и др. с ферригидритом [80] по соосаждению или адсорбции As(V) после синтеза (см. раздел 9.2) в околонейтральных или слабощелочных растворах при ионной силе 0,02 никакие твердые фазы не формировались [263].

Однако при более кислых условиях это возможно. Например, скородит – термодинамически устойчивая фаза при pH 2 [202], а в кислых, богатых сульфатом водах, как известно, формируется слабоокристаллизованный оксигидроксисульфат железа [35]. По аналогии, в более кислых условиях возможно формирование слабоокристаллизованного оксигидроксиарсената железа. И $Ca_3(AsO_4)_2$(c), и $Mn_3(AsO_4)_2$(c) находятся в равновесии с соответствующими карбонатами, которые неустойчивы в кислых почвах. Поэтому для таких почв рассматриваются изотермы растворимости $Ca_3(AsO_4)_2$(c) (в равновесии с $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ – гипс), $FeAsO_4$(c), $AlAsO_4$(c)

и $Fe_3(AsO_4)_2$(c). Рис. 14.1 показывает, что в почвах с pH < 5 $FeAsO_4$(c) и $AlAsO_4$(c) менее растворимы, чем $Ca_3(AsO_4)_2$(c). Это означает, что при очень кислых условиях в загрязненных As почвах могут формироваться $FeAsO_4$(c) и $AlAsO_4$(c) [210].

Предполагалось также, что твердой фазой, ограничивающей растворимость As(V), может являться $Ba_3(AsO_4)_2$. Однако нет никакого физического подтверждения существования такой твердой фазы в геологических системах. Поэтому либо неправильно определены ее термодинамические свойства, либо ее осаждение ингибируют кинетические ограничения [30]. Этот вывод подтвердили исследования [68], показавшие, что арсенат бария значительно менее устойчив, чем считалось ранее, особенно в присутствии углекислого газа, ионов натрия и хлора.

Интересно, что на рис. 14.1 $Ca_3(AsO_4)_2$(c) и $Fe_3(AsO_4)_2$(c) демонстрируют противоположное поведение. С уменьшением pH почвы концентрации As в почвенных растворах в равновесии с $Ca_3(AsO_4)_2$(c) возрастают. Однако можно заметить обратную тенденцию для концентрации As в почвенных растворах, которые находятся в равновесии с $Fe_3(AsO_4)_2$(c). Это различие в поведении растворимости $Ca_3(AsO_4)_2$(c) и $Fe_3(AsO_4)_2$(c) может помочь дифференцировать факторы, определяющие концентрации As в щелочных почвах [210].

Горная промышленность и применение содержащих мышьяк пестицидов могут вызвать поступление соединений арсената в почвы и отложения. При замачивании почвы твердые фазы арсената могут оказаться в биотически восстанавливающих условиях и подвергаться восстановительному растворению. Имеется сравнительно мало данных по системам, в которых хорошо охарактеризованные твердые фазы арсената находились в восстановительных условиях, и мало информации о восстановлении связанного с минералом арсената.

14.2. Термодинамические расчеты условий растворимости арсенатов

Для прогнозирования условий растворимости ассоциированного с минералами As провели термодинамические расчеты поведения пяти арсенатов [203]. При вычислении значения Eh° использовались уравнения реакций (табл. 14.1) и данные о свободной энергии Гиббса или произведении растворимости (табл. 14.2). Термодинамические данные для всех других разновидностей взяты в [260]. Принято, что арсенит находился в форме $H_3AsO_3^0$. Поскольку в литературе не было найдено никаких термодинамических данных для $MnHAsO_4$, расчеты с $Mn_3(AsO_4)_2$ и $Mn_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ проведены только для сравнения.

При исходных окислительных условиях арсенаты кальция и натрия были растворимы, поэтому арсенат распределился между раствором и твердой

Таблица 14.1

Реакции восстановительного растворения различных арсенатных минералов [203]

№	Уравнение
1	$FeAsO_4 \cdot 2H_2O(s) + 3e^- + 5H^+ = Fe^{2+} + H_3AsO_3^0 + 3H_2O$
2	$FeAsO_4 \cdot 2H_2O(s) + e^- + 2H^+ = Fe^{2+} + H_2AsO_4^- + 2H_2O$
3	$CaHAsO_4(s) + 2e^- + 4H^+ = Ca^{2+} + H_3AsO_3^0 + H_2O$
4	$AlAsO_4 \cdot 2H_2O(s) + 2e^- + 2H^+ = Al(OH)_3(s) + H_3AsO_3^0$
5	$Mn_3(AsO_4)_2(s) + 4e^- + 10H^+ = 3Mn^{2+} + 2H_3AsO_3^0 + 3H_2O$
6	$Mn_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O(s) + 4e^- + 10H^+ = 3Mn^{2+} + 2H_3AsO_3^0 + 10H_2O$

Таблица 14.2

Термодинамические данные для восстановления различных арсенатных минералов [203]

Арсенат	ΔG°_f (1), кДж моль$^{-1}$	Ссылка	Реакция (табл. 14.1)	Расчетный Eh°(2), В
$FeAsO_4 \cdot 2H_2O$	–1263,52	[61]	1	0,57
$FeAsO_4 \cdot 2H_2O$	–1263,52	[61]	2	0,44
$CaHAsO_4$	–1287,21	[202]	3	0,74
$AlAsO_4 \cdot 2H_2O$	–1685,02	Рассчитано по [16]	4	0,57
$Mn_3(AsO_4)_2$	–2145	[202]	5	0,75
$Mn_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$	–4042	Рассчитано по [16]	6	0,76

(1) Стандартная свободная энергия образования Гиббса.
(2) $Eh^\circ = \Delta G^\circ_r/nF$, где ΔG°_r – свободная энергия Гиббса реакции, F – константа Фарадея, n – число переданных электронов.

фазой в течение первых суток после замачивания. Часть растворенных арсенатов осталась в растворе и позже восстановилась до арсенита, другая часть быстро сорбировалась почвой, и еще некоторое количество сорбировалось более медленно.

Арсенат железа (скородит) при окислительных условиях имеет очень низкую растворимость. Используя компьютерную программу определения химического состава MINTEQ [16], рассчитали прогнозные концентрации растворенного общего мышьяка (все разновидности) для систем, содержащих скородит, арсенат марганца и $AlAsO_4 \cdot 2H_2O$ (рис. 14.2).

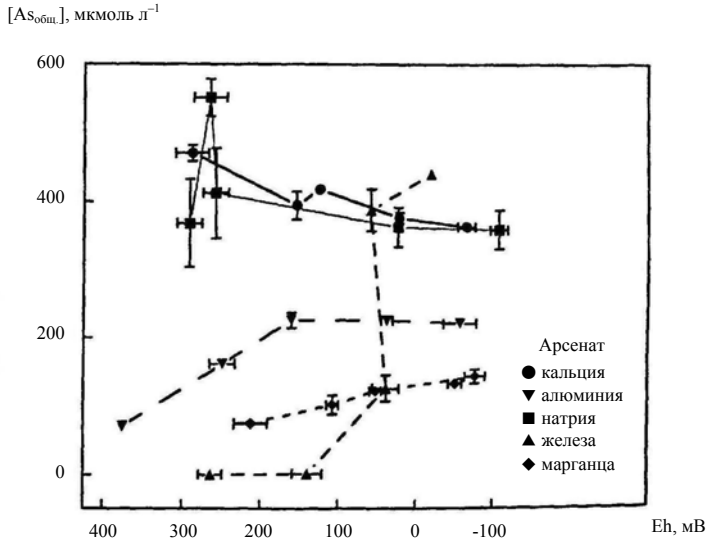

Рис. 14.2. Общий растворенный As как функция окислительно-восстановительного потенциала (Eh) для почвы, обработанной арсенатными минералами и арсенатом натрия [203]:

Вертикальные и горизонтальные линейки – стандартные отклонения; точки без линеек имеют ошибки меньше, чем символы.

Арсенат алюминия при окислительных условиях частично растворим, но большая доля минерала сохранилась после первых суток замачивания. Значительная часть As восстановилась, не переходя в растворенную фазу [203]. Количество арсенита в твердой фазе было примерно в 10 раз больше, чем в растворе; вторичные реакции, включающие захват арсенита в структуру твердой фазы, не учитывались в расчетах MINTEQ, и равновесие описано реакцией 4 (табл. 14.1). Судя по данным XANES (рентгеновская абсорбционная спектроскопия околореберных структур), арсенат алюминия наиболее восприимчив к быстрому восстановительному изменению, но выделившийся мышьяк распределяется в твердую фазу [203].

Растворимость арсената марганца ($MnHAsO_4$) невозможно было рассчитать из-за недостатка термодинамических данных для этой разновидности. Для сравнения рассматривали $Mn_2(AsO_4)_3 \cdot 8H_2O$, прогнозная растворимость которого является наибольшей при восстановительных условиях и превышает наблюдаемую концентрацию растворенного As. Несоответствие между прогнозной и наблюдаемой концентрацией растворенного As можно объяснить вторичной сорбцией «выделенного» As.

При аэробных условиях кажущаяся растворимость арсенатов снижалась в порядке $CaHAsO_4 = Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O > AlAsO_4 \cdot 2H_2O > MnHAsO_4 > FeAsO_4 \cdot 2H_2O$; при анаэробных (окислительно-восстановительный потенциал < 0 мВ) – она соответствовала последовательности $FeAsO_4 \cdot 2H_2O \geq CaHAsO_4 = Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O > AlAsO_4 \cdot 2H_2O > MnHAsO_4$ [203].

Таким образом, при начальных окислительных условиях арсенаты кальция и натрия полностью растворялись. Анализ методом XANES показал, что As в $AlAsO_4 \cdot 2H_2O$ быстро преобразовывался в твердую фазу As(III). Арсенат марганца дал наименьшее количество растворенной и твердой фаз As(III) среди всех минералов. Арсенат железа подвергался восстановительному растворению, выделяющему As(III) в растворенную и твердую фазы, пока продолжали преобладать анаэробные условия [203].

14.3. Переменные окислительно-восстановительные условия и растворимость минералов As(III) в почвах

Сведения о трансформациях As в переменных окислительно-восстановительных условиях в почве ограничены [149]. Поэтому, чтобы показать окислительно-восстановительные преобразования минералов, содержащих As(III) и As(V), в почвенной среде, принят термодинамический подход к моделированию растворимости. Построены термодинамические изотермы растворимости оксидов и сульфидов As(III) (рис. 14.3). Для сравнения приведены изотермы растворимости соединений As(V) – $Fe_3(AsO_4)_2$ и $Ca_3(AsO_4)_2$, чтобы показать влияние окислительно-восстановительных условий и на их растворимость. На рис. 14.3 видно, что в почвах с окислительно-восстановительными условиями выше p*e* + pH 5 минерал с As(V) – $Fe_3(AsO_4)_2$ – более устойчив, чем все минералы As(III). Оксид As_2O_3 хорошо растворим. Однако в *более восстановительных условиях* сульфиды As(III) – самые устойчивые минералы As. Формирование сульфидов происходит при pH ниже 5,5 и значениях Eh около 0. При очень низких значениях Eh может формироваться арсин (AsH_3) В анаэробных системах почв арсен-оксиды менее устойчивы, чем сульфиды. Растворимость всех сульфидов As(III) резко отвечает на окислительно-восстановительные изменения и варьирует в узком диапазоне. Из-за этих свойств в анаэробной системе почвы могут формироваться любой или все эти сульфиды.

Кроме того, пирит (FeS_2) содержит в своей кристаллической структуре значительную массу соосажденного (т. е. поглощенного) мышьяка [214] и является источником и / или определяет растворимость растворенного As(III).

Хотя и не бесспорно, но можно предположить, что концентрации растворенного As(V) в природных водах и почвах вряд ли определяются

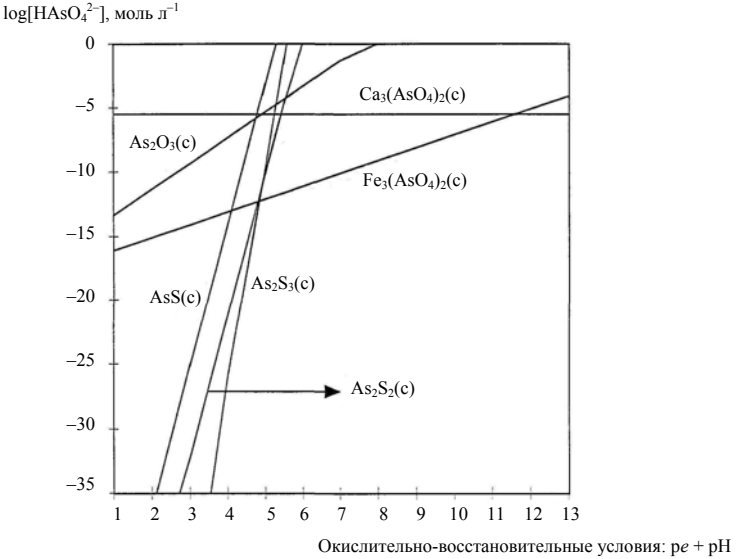

Рис. 14.3. Термодинамические изотермы растворимости арсенитных минералов в почвах [210]:

Для сравнения включены два арсенатных минерала.

твердыми фазами мышьяка, если его концентрации не повышены, как в сточных водах горной промышленности, промышленных стоках или остатках от сгорания природного топлива.

15. МЫШЬЯК (III) В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

Распространенность мышьяка (III) в окружающей среде связана с окислительно-восстановительными и кислотно-щелочными условиями, а также с присутствием лигандов, которые могут конкурировать за адсорбционные места минеральных поверхностей. Механизм, способствующий подвижности As(III) в подземных водах, – это формирование в аллювии восстановительных условий. Такие условия могут приводить к концентрациям мышьяка в подземных водах порядка сотен микрограммов в литре.

Арсенит-содержащие соединения, поступающие из промышленных источников, попадают в почву и являются предметом важных экологических исследований. Депонирование зольной пыли в почве приводит к ее продолжительному контакту с растворами, содержащими различные концентрации As(III). Например, концентрации мышьяка, поступающего из зольной пыли в почвенные воды, варьируют от 3 до 325 мг $л^{-1}$, из них от 10–100% мышьяка в фильтратах из угольной зольной пыли – в форме As(III) [67]. Поскольку As(III) намного более токсичен, более растворим и подвижен, чем As(V), важно знать интенсивность и скорость реакции между As(III) и почвой.

15.1. Влияние pH и точки нулевого заряда поверхности адсорбента

Совместное влияние pH и ТНЗ адсорбента объясняет многие из отличающихся результатов, о которых сообщают различные авторы. Влияние pH на растворенные разновидности As(III) показано на рис. 15.1. При pH ниже 9 нейтральные молекулы мышьяковистой кислоты (H_3AsO_3, или $HAsO_2 \cdot H_2O$) будут доминирующими разновидностями в растворе.

Для большинства природных вод pH 6–8 далек от pK_a мышьяковистой кислоты – 9,2, поэтому реакция адсорбции, вероятно, происходит между незаряженной поверхностной гидроксильной группой и незаряженной молекулой мышьяковистой кислоты. Можно ожидать, что в таких условиях pH не будет оказывать никакого влияния. Однако изучение зависимости от pH адсорбции As(III) на *силикагеле*, *насыщенном гидроксидом железа*, показало, что она увеличивается до pH 9,2 [124]. На *активированном*

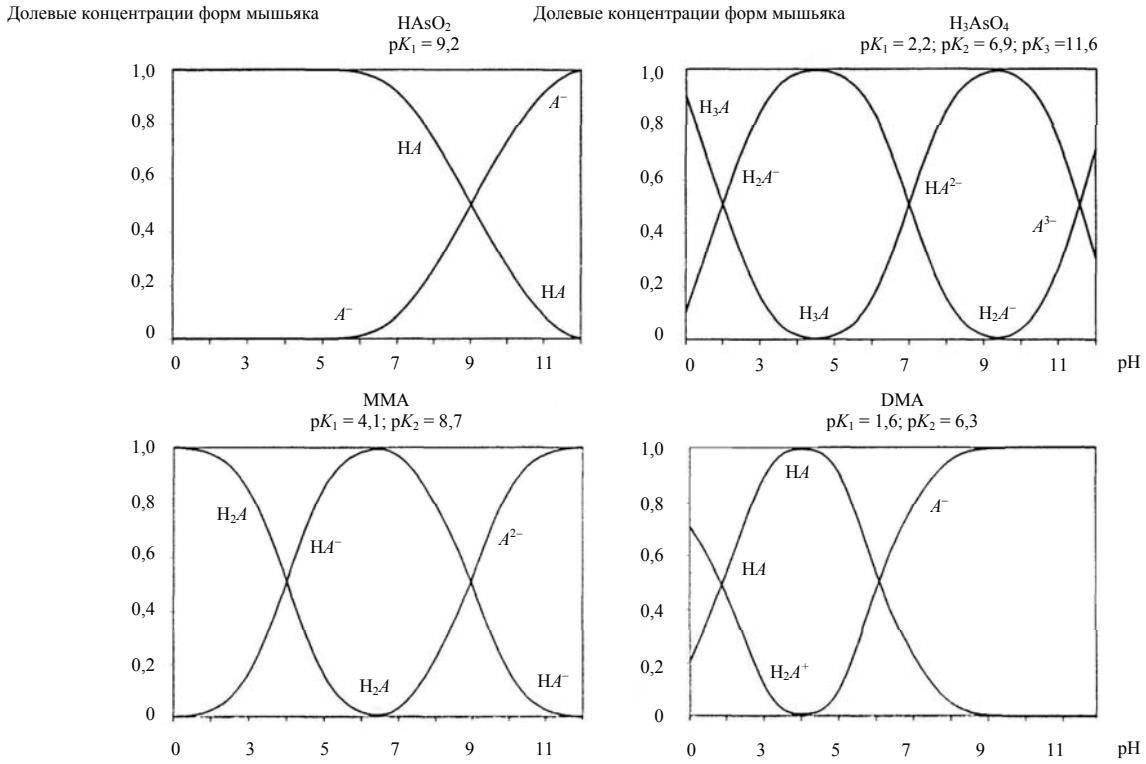

Рис. 15.1. Распределение форм мышьяка как функция pH [124]:

A – анион кислоты.

глиноземе и боксите в диапазоне pH 4–9 отмечалось только небольшое изменение адсорбции As(III), но выше pH 9 адсорбция заметно уменьшалась [95].

Исследование адсорбции As(III) *каолинитом* и *монтмориллонитом* показало, что для каолинита максимум адсорбции As(III) возрастал с увеличением pH, а для монтмориллонита максимум наблюдался при pH около 7 [77]. Авторы не дали никакого объяснения этому очевидному несоответствию. Возможно подобные различия связаны с влиянием ТНЗ, поскольку она может широко варьировать – от 2,0 до 12,4. Примером служат опубликованные значения ТНЗ для различных оксидов железа и алюминия и гидроксидов. Так, Fe_3O_4 имеет ТНЗ 6,5, тогда как у аморфного гидроксида железа ($Fe(OH)_3$) ТНЗ 8,4. Гидроксид алюминия ($AlOH_3$) имеет ТНЗ 5, оксид алюминия (α-Al_2O_3) – ТНЗ 9,1 ([231, p. 478]). Предотвратить формирование или изменение этих оксидов железа и алюминия в эксперименте трудно.

В [222] установили, что ТНЗ *гематитового* адсорбента, использованного в эксперименте, была около 7,1. Нейтральные молекулы $HAsO_2$ были преобладающими разновидностями до pH 9. Максимальная адсорбция происходила при значении pH 7, которое находится на положительной стороне от ТНЗ, т. е. можно предположить, что реакции специфической адсорбции, а также электростатические реакции являются важными механизмами. Результаты этой работы подтверждают исследования [191], где отмечено, что если ТНЗ суспензии определять как функцию адсорбированного количества As(III), то это значение становится тем меньше, чем больше As(III) адсорбировано. Показано также, что реакция была очень быстрой, и максимальная адсорбция для гематита происходила при pH 7 (рис. 15.2).

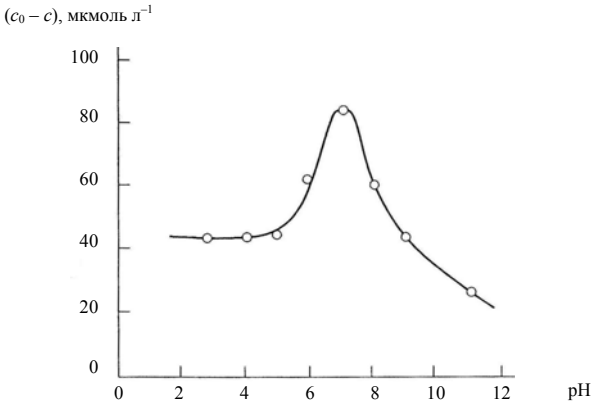

Рис. 15.2. Влияние pH на адсорбцию As(III) гематитом [124]:

[As(III)] = 133,49 мкмоль л$^{-1}$; 20°C.

Изменения поверхности гематита (ТНЗ = 7,1) с pH схематично показаны на рис. 15.3 [222]. В очень кислой среде адсорбирующие поверхности сильно протонированы и As(III) присутствует как нейтральная мышьяковистая кислота – $HAsO_2 \cdot H_2O$ или H_3AsO_3 (рис. 15.1). В этих условиях адсорбция невелика. С ростом pH протонирование поверхности уменьшается, и постепенно заряд поверхности приближается к нулю при pH 7. Диссоциация нейтральной молекулы $HAsO_2$ начинается при pH > 5, и количество отрицательно заряженных ионов резко увеличивается, однако поверхность еще положительно заряжена, и тогда адсорбция мышьяка также резко возрастает. При pH > 7 поверхность меняет заряд на отрицательный, противоионы начинают отталкиваться – адсорбция снижается.

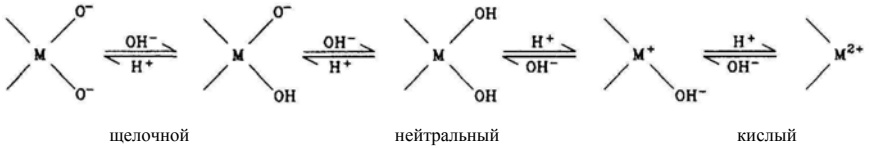

Рис. 15.3. Изменение поверхности гематита (ТНЗ 7,1) с pH [124]

Сравнивая результаты, приведенные в [124] для силикагеля, насыщенного гидроксидом железа (pH_{max} 9,2), а также для активированного глинозема и боксита (pH_{max} 9), с результатами, полученными в [223] для гематита (pH_{max} 9,2), можно заключить, что в природных условиях для почв и пород (pH 6–8) адсорбция As(III) будет увеличиваться до pH ~9,2. **В зависимости от pH и природы адсорбента могут быть важны как специфическая адсорбция, так и электростатическое взаимодействие.**

15.2. Окислительно-восстановительные реакции As(III)

Как уже отмечалось выше, при слабовосстановительных условиях становятся устойчивыми разновидности мышьяковистой кислоты и арсенита (H_3AsO_3, $H_2AsO_3^-$ и $HAsO_3^{2-}$) (рис. 15.4). В почвах с околонейтральным pH переход от As(V) к As(III) происходит при Eh –115 мВ. Диаграмма согласуется с результатами [208], где рассчитана диаграмма устойчивости для мышьяка 0,001 моль $л^{-1}$ и сообщается, что в условиях природной среды преобладающая восстановленная разновидность – H_3AsO_3. Оксид As(III), As_2O_3, слишком хорошо растворим и не отмечен в диаграмме Eh–pH.

В условиях, где могут быть сформированы сульфидные соединения мышьяка, встречаются реальгар (AsS) и аурипигмент (As_2S_3) как устойчивые твердые фазы. Эти реакции происходят при pH ниже 5,5 и значениях Eh около 0 В. Таким образом, низкий Eh в присутствии сульфида приводит

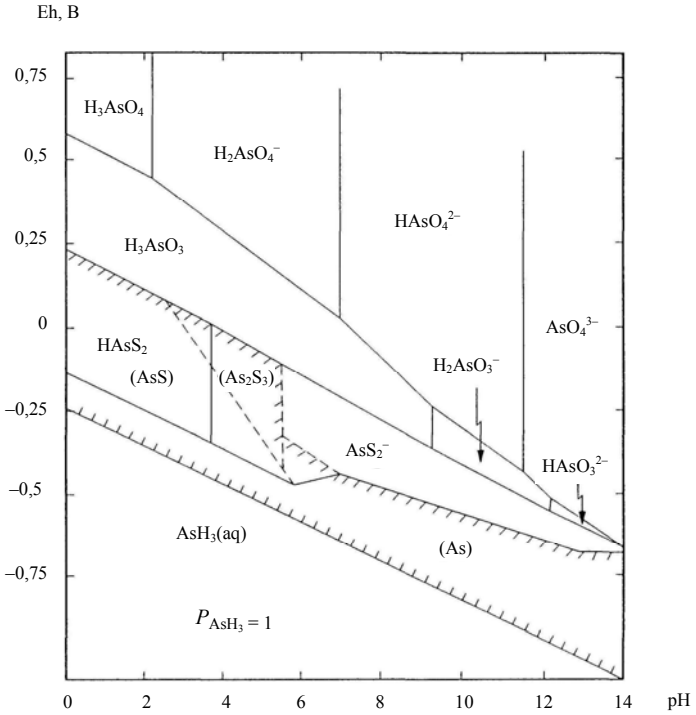

Рис. 15.4. Диаграмма Eh–pH для As при 25°C и 1 атм [124]:

$[As_{общ.}] = 10^{-5}$ моль л$^{-1}$, $[S_{общ.}] = 10^{-3}$ моль л$^{-1}$.

к удалению As(III) из раствора. Действительно, в процессах удаления мышьяка при водоснабжении использовали плотные слои сульфида двухвалентного железа и добавки сульфида водорода. При очень низких значениях Eh может формироваться арсин (AsH_3) [124].

Однако в природных водах не весь As(III) окисляется до As(V), если микроорганизмы не катализируют реакцию [72]. Например, хотя As(V) термодинамически более устойчив в окислительных системах типа поверхностных вод, в морской воде найден As(III) [124]. По диаграмме на рис. 15.4 можно предположить, что As(III) устойчив и подвижен только в довольно узком диапазоне значений Eh и pH. Условия должны быть достаточно восстановительными, чтобы сформировался растворенный As(III), но не настолько, чтобы образовался сульфид, который осадил бы As(III). Например, в [220] изучали формирование As(III) в озерных отложениях и установили, что при низком Eh мышьяк должен осаждаться как нерастворимый сульфид. В аэрированной системе мышьяк из раствора удалили бы

оксиды железа. Поэтому значительных количеств растворенного мышьяка можно ожидать только там, где окислительно-восстановительные условия допускают одновременное присутствие окисленной серы и восстановленного железа. Авторы [220] нашли, что такие условия, хотя и не типичные, действительно имели место в озере Мичиган в некоторые периоды года.

Полевые исследования обеспечили превосходную демонстрацию поведения мышьяка при изменении окислительно-восстановительных условий (рис. 15.5) [217]. Авторы изучили стратифицированное озеро и определили концентрации растворенного железа, марганца и разновидностей мышьяка по глубине. На большей глубине в водной колонке марганец, который восстанавливается при значениях Eh выше, чем требуется для железа и мышьяка, был восстановлен в первую очередь, задолго до полного истощения растворенного кислорода. Весь растворенный мышьяк был преимущественно As(V). Когда условия стали более восстановительными, произошло быстрое и коррелированное увеличение концентраций железа и мышьяка и обратное изменение форм мышьяка, так что стал преобладать As(III). Наконец, появился сульфид, и концентрации мышьяка понизились. В [162] также изучали распределение мышьяка в отложениях с высоким содержанием сульфида. В ходе восстановления гидроксиды железа и марганца растворялись, а сульфиды As(III) осаждались.

Количество доступного мышьяка в восстановительных условиях управляется просто количеством железа, восстанавливаемого до двухвалентного состояния [124].

При изучении влияния окислительно-восстановительных условий и pH на подвижность мышьяка в колонках с песком одним из результатов был вывод, что подвижность As(III) значительно отличалась от As(V) и варьировала с окислительно-восстановительными условиями. Различие приписали большей растворимости комплекса Fe(III)–As(III) по сравнению с Fe(III)–As(V). Не удалось определить, что в большей степени определяло подвижность мышьяка: pH или окислительно-восстановительные условия среды [124].

Очевидно, в основном окисление As(III) происходит благодаря марганцу [179], а трехвалентное железо может окислять As(III) только при низком pH 2, а не при околонейтральном [43].

Мало известно о скорости окисления As(III) до As(V) в природных водах [14]. При нейтральных значениях pH она очень низка, но в сильно щелочном или кислом растворе окисление продолжается несколько суток [124]. Однако нет никакой количественной информации об аэробных поверхностных водах [72]. Быстрое окисление не было также обнаружено в экстрактах почвы, содержащих As(III) в диапазоне концентраций 5–500 мкг $л^{-1}$ [66]. Скорость восстановления As(V) или окисления As(III) нельзя прогнозировать на основе нескольких простых измерений. Влияние микроорганизмов, твердых поверхностей и того, как эти эффекты варьируют с температурой, pH и Eh, мало изучены [124].

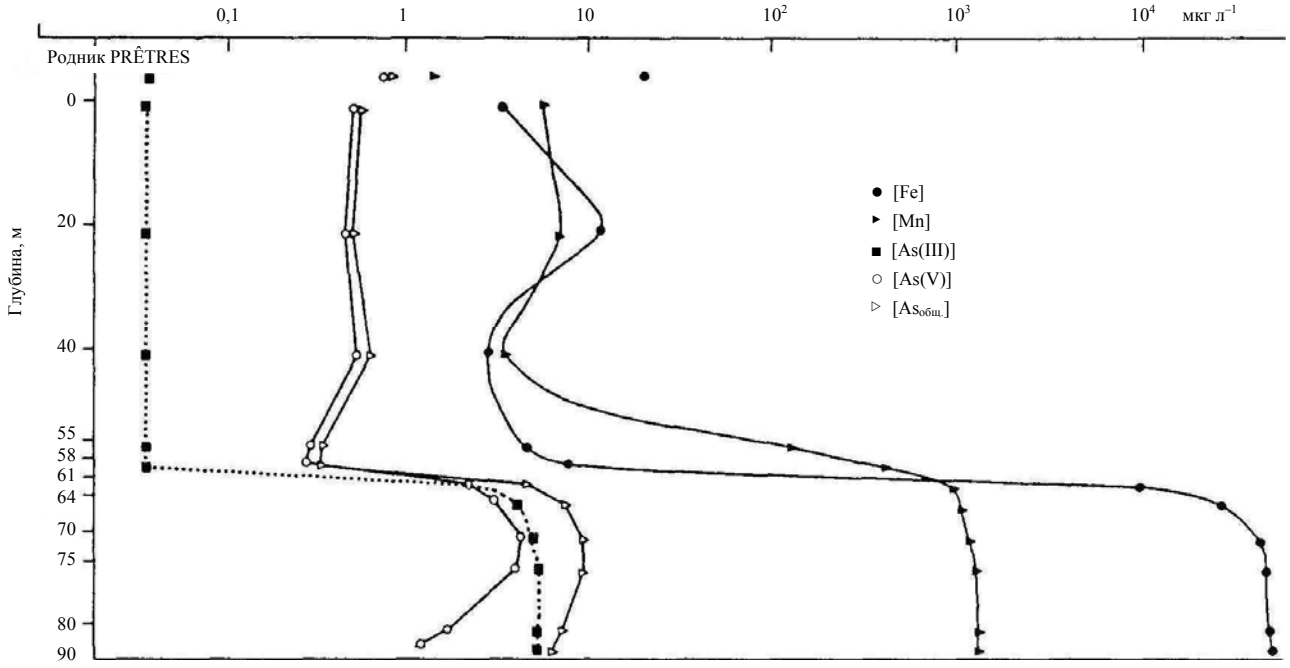

Рис. 15.5. Вертикальное распределение концентраций растворенных Fe, Mn, As(III), As(V) и общего As в водах озера Pavin [124]

Таким образом, при определенных условиях As(III) устойчив в природных водах. Такие условия существуют в стратифицированных озерах и озерных отложениях. Аналогично, As(III) иногда формируется и остается устойчивым в восстановительных подземных водах. Диаграмма Eh–pH точно описывает некоторые природные системы, но неадекватна для других систем, и аномалии, вероятно, обусловлены взаимодействием органических соединений и биологических реакций [124].

15.3. Изотермы адсорбции As(III)

Для описания сорбции As(III) чистыми минералами ряд исследователей использовали уравнение Ленгмюра [95, 191], и подгонка к изотермам Ленгмюра показала, что реакции обратимы [191]. Однако сорбция As(III) речными отложениями не следовала этой изотерме, а линейно зависела от концентрации [67].

Для описания сорбции As(III) пятью почвами Западной Вирджинии (США) в диапазоне исходных концентраций As(III) 5–1000 мг л$^{-1}$ авторы [67] успешно использовали линеаризацию уравнения Фрейндлиха (1.3), связывающую log q с log c (рис. 15.6).

Константы Фрейндлиха K_F и $1/n$ рассчитали для обоих горизонтов A и Bt изученных почв. Эти константы и коэффициенты детерминации (R^2) даны в табл. 15.1. Значения K_F располагались от 19,2 для горизонта Bt подпочвы Gilpin до 102,0 для горизонта Bw подпочвы Pope. Различие можно объяснить более высокими pH и содержанием Fe_2O_3 в подпочве Pope.

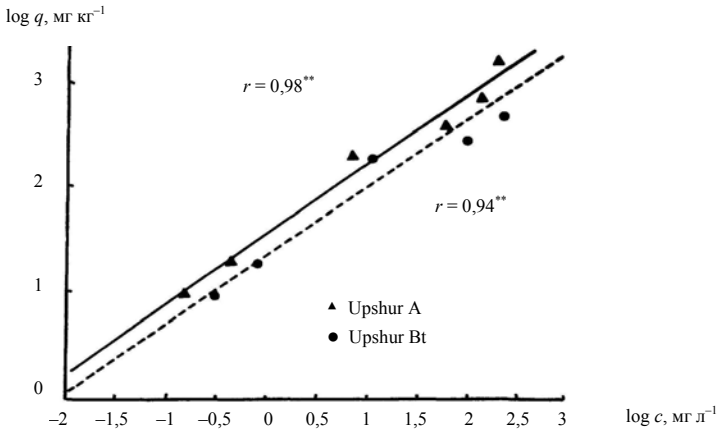

Рис. 15.6. Изотермы Фрейндлиха для сорбции As(III) A и Bt горизонтами почвы Upshur [67]:

** Значимо на уровне 0,01.

Таблица 15.1

Параметры Фрейндлиха для сорбции арсенита пятью почвами [67]

Почва	Тип	Горизонт	K_F	$1/n$	R^{2**}
Lily	Тонко-глинистая, кремнистая	A	28,3	0,399	0,97
		Bt	22,7	0,428	0,94
Chavies	Грубо-глинистая, смешанная	A	77,4	0,437	0,99
		Bt	93,8	0,450	0,93
Gilpin	Тонко-глинистая, смешанная	A	30,2	0,674	0,96
		Bt	19,2	0,958	0,95
Pope	Грубо-глинистая, смешанная	A	53,9	0,571	0,89
		Bw	102,0	0,659	0,90
Upshur	Тонкая, смешанная	A	33,6	0,545	0,98
		Bt	21,5	0,636	0,94

** Значимо на уровне 0,01.

Чтобы наилучшим образом прогнозировать совместное влияние свойств почвы на параметры сорбции As(III), авторы [67] использовали метод пошаговой регрессии. Полученное уравнение регрессии для K_F с тремя переменными представлено в табл. 15.2. Оно включает в качестве независимых переменных % органического углерода (ОУ), % Fe_2O_3 и pH и объясняет около 96% изменчивости K_F.

Высокий коэффициент регрессии при оксиде железа позволяет предположить, что степень адсорбции As(III) для экологически значимых концентраций будет практически линейно зависеть от содержания оксидов железа и глины, поскольку в состав глин входит оксид железа [136].

Таблица 15.2

Уравнение множественной регрессии, связывающее свойства почвы со значениями коэффициента Фрейндлиха K_F [67]

Уравнение	R^2	$F^{(1)}$
$K_F = -151{,}6 - 16{,}4\ (ОУ\%) + 409{,}9\ (Fe_2O_3\%) + 27{,}2\ (pH)$	0,96	51,23**

(1) F – критерий Фишера.
** Значимо на уровне 0,01.

15.4. Кинетика адсорбции As(III)

При низких концентрациях адсорбция As(III) увеличивалась со временем и завершилась через несколько дней, причем удаление от 50 до 95% мышьяка произошло в течение нескольких первых минут эксперимента [124] (рис. 15.7).

Кинетика адсорбции As(III) рассмотренными выше пятью почвами (см. табл. 15.1) изучена в [66]. Использованное модифицированное уравнение Фрейндлиха имело вид:

$$q = K_a c_0 \, t^{1/m}, \qquad (15.1)$$

где q – сорбированное количество As(III), мг кг$^{-1}$; c_0 – исходная концентрация As(III), мг л$^{-1}$; t – время реакции, ч; $K_a c_0$ – коэффициент скорости сорбции, ч$^{-1}$; $1/m$ – константа.

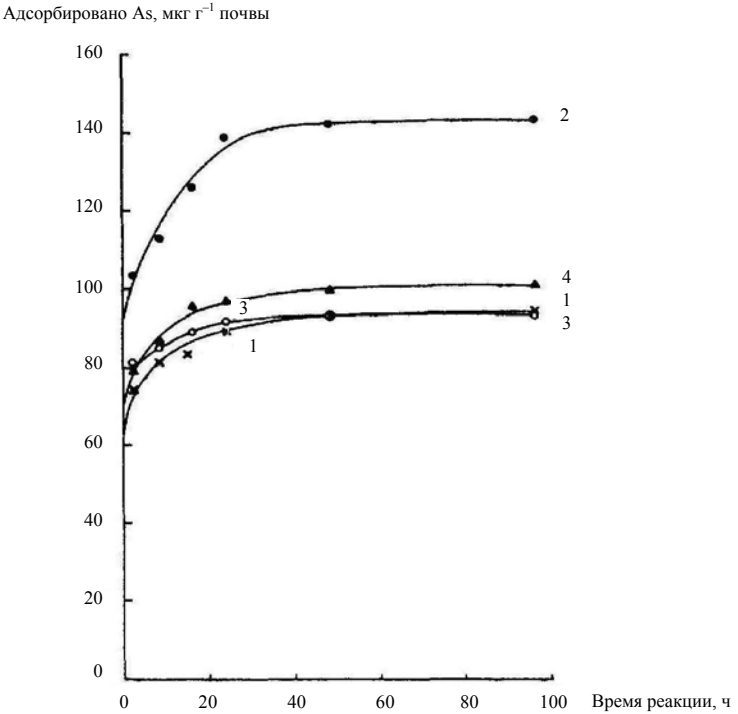

Рис.15.7. Удаление As из раствора почвами как функция времени [136]:

Номера соответствуют табл. 6.5.

Линеаризованный график уравнения 15.1 – логарифм сорбированного As(III) относительно логарифма времени реакции – для горизонта А почвы Gilpin показан на рис. 15.8. Получены линейные соотношения для всех исходных концентраций As(III) в изученном диапазоне времени реакции. Быстрая исходная сорбция As(III) за первые полчаса до определения на рис. 15.8 не отражена. Подобные графики модифицированного уравнения Фрейндлиха получены для всех других изученных почвенных горизонтов.

Параметры уравнения 15.1 $K_a c_0$ и $1/m$ были рассчитаны по отсечке и наклону линейных графиков, соответственно (табл. 15.3). Коэффициенты детерминации (R^2) и стандартные ошибки для линеаризованного уравнения также приведены в таблице. За одним исключением значения R^2 были значимы на уровне 0,01. Таким образом, модифицированное уравнение Фрейндлиха успешно описывало кинетику сорбции As(III) для изученных почв, исходных концентраций и времени реакции [66].

Значение параметра $1/m$ в табл. 15.3 (см. наклон графиков на рис. 15.8) практически не зависит от исходной концентрации и равно примерно 0,1. Из уравнения 15.1 можно заключить, что скорость реакции в фиксированный момент времени прямо пропорциональна значению $K_a c_0$: $\mathrm{d}q/\mathrm{d}t = (1/m)\, K_a c_0\, t^{1/m-1}$. Следовательно, чем больше $K_a c_0$, тем выше скорость сорбции. Значения коэффициента $K_a c_0$ как единой величины, приведенные в табл. 15.3, для каждого почвенного горизонта возрастают с увеличением исходной концентрации As(III), c_0, в растворе, т. е. чем она выше, тем больше скорость сорбции.

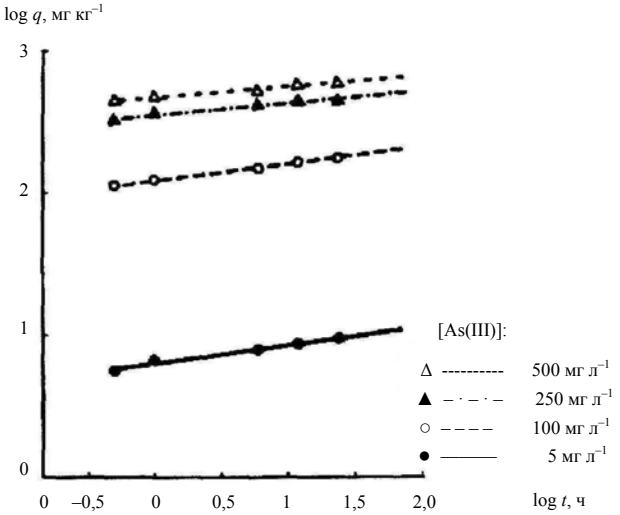

Рис. 15.8. График модифицированного уравнения Фрейндлиха 15.1 для сорбции арсенита в горизонте А почвы Gilpin при различных исходных концентрациях [66]

Таблица 15.3

Параметры модифицированного уравнения Фрейндлиха
и коэффициенты детерминации для скорости сорбции арсенита
почвами Западной Вирджинии, США [66]

Почва	Горизонт	Исходная концентрация	$K_a c_0$	$1/m$	R^2	Стандартная ошибка
		As(III), мг л$^{-1}$	As(III), мг л$^{-1}$ ч$^{-1}$			
1	2	3	4	5	6	7
Lily	A	5	7,2	0,097	0,972	0,24
		100	80,6	0,117	0,974	3,15
		260	127,0	0,099	0,995	1,61
		500	292,3	0,073	0,935	12,56
	Bt	6	7,2	0,098	0,959	0,28
		100	51,1	0,098	0,985	1,15
		250	134,5	0,105	0,976	5,35
		500	369,4	0,060	0,975	7,82
Chavies	A	5	7,7	0,079	0,917	0,35
		100	140,8	0,082	0,889	7,57
		250	289,6	0,105	0,987	7,27
		500	542,3	0,075	0,929	24,20
	Bt	5	7,6	0,080	0,947	0,28
		100	153,8	0,083	0,959	4,98
		250	303,1	0,098	0,959	13,60
		500	666,5	0,076	0,975	17,50
Gilpin	A	5	6,4	0,124	0,973	0,26
		100	124,1	0,114	0,997	1,66
		250	353,8	0,087	0,943	15,32
		500	479,4	0,074	0,963	14,75
	Bt	5	5,2	0,193	0,993	0,22
		100	73,5	0,114	0,973	3,11
		250	217,1	0,114	0,984	7,93
		500	543,8	0,072	0,941	18,78
Pope	A	5	8,4	0,042	0,976	0,11
		100	162,6	0,060	0,917	5,62

Окончание табл. 15.3

1	2	3	4	5	6	7
Pope	A	250	342,7	0,074	0,908	15,65
		600	588,2	0,048	0,974	12,73
	Bw	5	8,1	0,058	0,990	0,09
		100	165,8	0,054	0,931	4,59
		250	396,0	0,078	0,934	16,59
		500	707,9	0,060	0,985	10,09
Upshur	A	5	7,7	0,068	0,960	0,21
		100	142,3	0,079	0,935	5,74
		250	320,9	0,041	0,912	7,83
		500	670,1	0,007	0,768*	5,16
	Bt	5	7,2	0,081	0,891**	0,34
		100	135,5	0,085	0,893	7,56
		250	216,1	0,075	0,965	5,90
		500	421,7	0,030	0,962	4,99

*, ** Значимо на уровне 0,05 и 0,01, соответственно.

Чтобы идентифицировать химические и физические свойства почвы, которые можно использовать для прогноза скорости сорбции As(III), применили метод пошаговой регрессии для параметра $K_a c_0$ уравнения 15.1. Полученные уравнения регрессии с тремя независимыми переменными приведены в табл. 15.4. Во всех случаях объясняется более 94% изменчивости почв относительно скорости сорбции As(III) [66].

При высоких исходных концентрациях As(III) в уравнениях регрессии появляется содержание в почве Fe-оксида, тогда как при использовании низких концентраций присутствует содержание глины. Многие исследователи отмечали, что Fe-оксиды сорбировали большие количества As(III) [66, 143, 144, 191, 277 и др.].

Уравнения регрессии в табл. 15.4 показывают, что Fe-оксиды и Eh – главные свойства почвы, определяющие скорость сорбции As(III). При этом значения pH и Eh почвы в исследованных горизонтах значимо коррелировали между собой на уровне 0,01 ($r = -0{,}77$). Реакциям специфической адсорбции поверхностями гидроксида железа подвергаются многие анионы. Они проникают через координационную оболочку атома Fe, замещают лиганды –OH или $-OH_2^+$ на поверхности и формируют ковалентные связи со структурными катионами [66, 109]. Обычно оксианионы вступают в эти

Таблица 15.4

Уравнения множественной регрессии, связывающие свойства почвы с коэффициентам скорости сорбции при различных исходных концентрациях [66]

Уравнение [(1)]	R^2	$F^{(2)}$
$K_a c_5$ = 2,468 – 0,006(Eh) + 0,001 (Глина %) – 1,03 (Обменный K)	0,949	37,54**
$K_a c_{100}$ = 1,538 – 0,006(Eh) + 0,057 (Глина %) – 0,105 (Обменная кислотность)	0,988	165,119**
$K_a c_{250}$ = 0,580 – 0,004 (Eh) + 5,085 (Fe_2O_3 %) + 0,034 (Обменный Ca)	0,977	31,46**
$K_a c_{500}$ = 0,201 + 3,63 (Fe_2O_3%) – 0,177(Обменный Mg) + 0,04 (Обменный Ca)	0,960	48,25**

(1) Индексы 5, 100, 250 и 500 при коэффициентах скорости сорбции арсенита ($K_a c_0$) представляют образцы, первоначально приведенные в равновесие с [As(III)] = 5, 100, 250 и 500 мг л$^{-1}$, соответственно.
(2) F – критерий Фишера.
** Значимо на уровне 0,01.

реакции специфической адсорбции, поскольку в почвенных минералах кислород является лигандом, как правило скоординированным с ионами металла. Во многих случаях анионы (фосфат, селенит, арсенат, силикат, молибдат), адсорбированные Fe-оксидами, являются продуктом диссоциации слабых кислот. Значение pH системы управляет концентрацией адсорбируемых ионных разновидностей и поверхностного заряда оксида. Усиление сорбции арсенита Fe-оксидами и глинистыми минералами с увеличением pH наблюдали многие авторы [77, 143, 144, 191, 235].

В уравнениях регрессии в табл. 15.4 также появляются некоторые обменные катионы. Это позволяет предположить, что на сорбцию As(III) в этих почвах могут влиять взаимодействия между As(III) и этими катионами. Скорость сорбции As(III) уменьшается с увеличением содержания обменных катионов K^+ и Mg^{2+}. Оксиды железа показывают высокую селективность к Mg^{2+}, и специфическая адсорбция этого иона может впоследствии препятствовать сорбции As(III) [66].

Таким образом, скорость адсорбции As(III) зависит от содержания оксидов железа и окислительно-восстановительного потенциала и возрастает с увеличением концентрации As(III) [66].

15.5. Десорбция арсенита As(III)

15.5.1. Абиотическое восстановление

Как отмечено ранее, As(III) более подвижен и токсичен, чем As(V), и таким образом относительное поведение As(III) зависит от окислительно-восстановительных условий. Предметом серьезных исследований стали биотические процессы, влияющие на восстановление As(V) до As(III) [30]. Микробиальные процессы могут воздействовать на подвижность мышьяка в экологических системах посредством разнообразных прямых и косвенных процессов окисления / восстановления [15, 49, 118, 128, 277]. Результаты исследований [15] показали, что мышьяк мог переходить в раствор при микробиальном восстановительном растворении твердых фаз арсената железа. Кроме того, в этих восстановительных условиях As(V), выделившийся при растворении арсената железа, восстанавливался до As(III). Авторы [15] также определили, что микробиальные процессы растворения / восстановления можно предотвратить путем стерилизации суспензий отложений, что помогло подтвердить микробиальную природу процессов.

В [49] изучали растворение мышьяка из твердой фазы диссимиляторно (респираторно, т. е. при дыхании) восстанавливающими железо бактериями. Использование в экспериментах этих авторов железо-редуцирующих бактерий *Shewanella alga* линии BrY показало, что мышьяк мог освобождаться из кристаллического арсената железа (минерал скородит, $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$) и As(V), сорбированного озерными отложениями (Coeur d'Alene, ID). Подвижность мышьяка была результатом респираторного восстановления Fe(III) до Fe(II). Исследования железа и мышьяка в твердых фазах и водных растворах показали, что мышьяк и железо присутствовали как As(V) и Fe(II) и в твердых, и в водных фазах, т. е. даже без восстановления до As(III) As(V) мог выделяться из отложений биотическими реакциями респираторно железо-редуцирующих бактерий [49].

Эксперименты по определению скорости микробиального восстановления растворенного и адсорбированного мышьяка проводили с микроорганизмами, полученными из тонкоглинистой сельскохозяйственной почвы с природным повышенным содержанием мышьяка [118]. Результаты экспериментов по микробиальному выщелачиванию, проводимых в присутствии гетита или ферригидрита, показали, что степень растворимости мышьяка зависела от охвата поверхности мышьяком и от площади поверхности, или окристаллизованности фазы оксида железа. При близких концентрациях растворенного мышьяка в ходе микробиального восстановления скорость десорбции мышьяка из ферригидрита была на два порядка выше, чем из гетита. Авторы [118] предположили, что разница в скоростях растворения обусловлена различием скоростей *восстановительного* растворения фаз гидроксида железа. Восстановление растворенного As(V) играло незначительную роль в освобождении As(V), сорбированного фазами гид-

роксидов железа, и выделение мышьяка из загрязненных почв могло происходить быстрее путем микробиального восстановительного растворения адсорбентов – гидроксидов железа [128]. При изучении способности бактериального восстановления As(V), адсорбированного ферригидритом и гидроксидом алюминия, было показано [277], что в обоих случаях суспензия клеток *S. barnesii* могла восстанавливать As(V) до As(III). На основании результатов этих экспериментов с гидроксидом алюминия можно предположить, что восстановление адсорбированного As(V) не требует микробиального восстановления оксида, поскольку гидроксид алюминия не подвержен восстановительному растворению. Следовательно, и в случае Fe(III) в ферригидрите может не происходить восстановления железа до растворимого Fe(II).

15.5.2. Скорость десорбции

Для рассмотренных выше горизонтов А и В пяти почв Вирджинии (см. табл. 15.1) в [67] изучали скорость десорбции As(III) (табл. 15.5). Образцы, ранее приведенные в равновесие с As(III) при изучении сорбции, использовали и для определений десорбции. Десорбция давала сильный гистерезис с очень небольшой долей As(III), выделившегося после пяти шагов десорбции. Неполнота десорбции означает, что As(III) безвозвратно сорбировался почвой. Модифицированное уравнение Фрейндлиха 15.2, аналогичное 15.1, успешно описывало скорость десорбции As(III) из всех почв (рис. 15.9):

$$q = Kc_0\, t^{1/m}, \qquad (15.2)$$

где q – сорбированный As(III), мг кг$^{-1}$; c_0 – исходная концентрация As(III), мг л$^{-1}$; t – время реакции, ч; $Kc_0 = KD$ – коэффициент скорости десорбции, ч$^{-1}$; $1/m$ – константа.

Константы модифицированного уравнения Фрейндлиха $1/m$ и KD были рассчитаны по наклону и отсечке линейных графиков. Значения KD и m для всех почв приведены в табл. 15.5. Коэффициенты детерминации для соотношений между десорбированным арсенитом и временем высоко значимы и также представлены в табл. 15.5.

Значения KD располагались от 4×10^{-6} до $1{,}07 \times 10^{-3}$ ч$^{-1}$ для образцов, первоначально приведенных в равновесие с [As(III)] = 250 мг л$^{-1}$ (KD_1), и от $4{,}8 \times 10^{-5}$ до $7{,}7 \times 10^{-3}$ ч$^{-1}$ для образцов, первоначально приведенных в равновесие с [As(III)] = 500 мг л$^{-1}$ (KD_2). Рассчитаны коэффициенты простой корреляции между коэффициентами скорости десорбции As(III) KD_1 и KD_2 и некоторыми свойствами почвы. Получены значимые корреляции между KD_1 и % органического углерода ($r = -0{,}70^{*}$), % MnO_2 ($r = -0{,}74^{**}$) и pH ($r = 0{,}81^{**}$). Для коэффициента скорости десорбции KD_2 не получено никаких значимых корреляций со свойствами почвы.

Таблица 15.5

Параметры модифицированного уравнения Фрейндлиха 15.2 и коэффициенты корреляции для скорости десорбции арсенита [67][(1)]

Почва	Горизонт	KD_1, ч$^{-1}$	m_1	R^2	KD_2, ч$^{-1}$	m_2	R^2
Lily	A	$5{,}2 \times 10^{-5}$	0,745	0,96	$1{,}52 \times 10^{-4}$	1,190	0,96
	Bt	$1{,}25 \times 10^{-3}$	1,062	1,00	$7{,}7 \times 10^{-3}$	1,845	1,00
Chavies	A	$4{,}8 \times 10^{-5}$	0,655	0,99	$4{,}8 \times 10^{-5}$	1,052	0,99
	Bt	$8{,}4 \times 10^{-5}$	0,768	0,94	$2{,}68 \times 10^{-4}$	1,050	0,81*
Gilpin	A	$3{,}2 \times 10^{-5}$	0,602	0,92	$1{,}78 \times 10^{-4}$	0,971	0,96
	Bt	$1{,}07 \times 10^{-3}$	0,769	0,99	$1{,}48 \times 10^{-3}$	0,968	1,00
Pope	A	$4{,}0 \times 10^{-6}$	0,378	0,96	$8{,}8 \times 10^{-5}$	0,574	1,00
	Bw	$2{,}8 \times 10^{-5}$	0,647	0,98	2×10^{-6}	0,368	0,94
Upshur	A	$7{,}6 \times 10^{-5}$	0,538	0,95	$3{,}02 \times 10^{-4}$	1,068	0,97
	Bt	$7{,}0 \times 10^{-4}$	1,287	0,98	$6{,}66 \times 10^{-4}$	1,174	0,82*

(1) Индексы 1 и 2 при параметрах *KD* и *m* представляют образцы, первоначально приведенные в равновесие с [As(III)] = 250 и 500 мг л$^{-1}$, соответственно.

* Значимо на уровне 0,05. Остальные корреляции значимы на уровне 0,01.

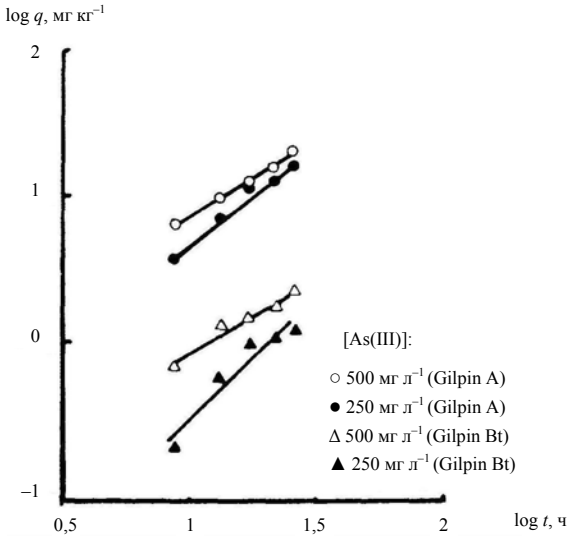

Рис. 15.9. Выделение сорбированного As(III) из горизонтов A и Bt почвы Gilpin как функция времени [67]

Уравнения множественной регрессии, связывающие свойства почвы с коэффициентом скорости десорбции, показаны в табл. 15.6. Хотя в уравнениях появляется несколько различных независимых переменных, очевидно, что сильнее всего связаны с коэффициентами скорости десорбции As(III) свойства почвы % Fe_2O_3 и pH. Среди определяющих факторов удерживания As(V) соединения гидроксидов железа на слоистых силикатах доминируют над разновидностями глинистых минералов. Авторы [67] предположили, что гидроксиды Fe являются участками, с которых десорбируется As(III).

Таблица 15.6

Уравнения множественной регрессии, связывающие свойства почвы с коэффициентами скорости десорбции (*KD*) арсенита [67]

Уравнение [(1)]	R^2	F [(2)]
KD_1 = 0,09 + 0,002 (УПП) – 0,13 (Fe_2O_3%) – 0,012 (pH) – 0,004 (Обменная кислотность)	0,97	43,46**
KD_2 = 12,52 – 10,15 ($A1_2O_3$%) – 9,84 (Fe_2O_3%) – 1,36 (pH) – 0,28 (Обменная кислотность)	0,84	6,42*

(1) Индексы 1 и 2 при коэффициентах скорости десорбции арсенита (*KD*) представляют образцы, первоначально приведенные в равновесие с [As(III)] = 250 и 500 мг $л^{-1}$, соответственно.
(2) *F* – критерий Фишера.
УПП – удельная площадь поверхности, $м^2$ $кг^{-1}$.
*, ** Значимо на уровне 0,05 и 0,01, соответственно.

Уравнения регрессии хуже объясняют изменчивость значений KD_2, чем KD_1. Однако результаты показывают, что упрощенные уравнения в табл. 15.6 дают достаточно хорошее описание выделения As(III) из почвы в диапазоне экспериментальных условий [67].

15.5.3. Механизм десорбции As(III) в аллювиальных системах подземных вод

Предполагаемый механизм появления As(III) концептуально представлен на рис. 15.10. Удерживание As(V) в речных отложениях происходит за счет адсорбции (рис. 15.10а). Этот механизм согласуется с работой [136], где показано, что при низких концентрациях удерживание мышьяка происходит не путем осаждения труднорастворимого As(V), а скорее посредством адсорбционных механизмов. Кроме того, максимумы адсорбции линейно связаны с содержанием полуторных оксидов и глины. Многие авторы [136, 144, 161, 262] также сообщали, что мышьяк распределяется в богатые железом фазы в почвах и отложениях.

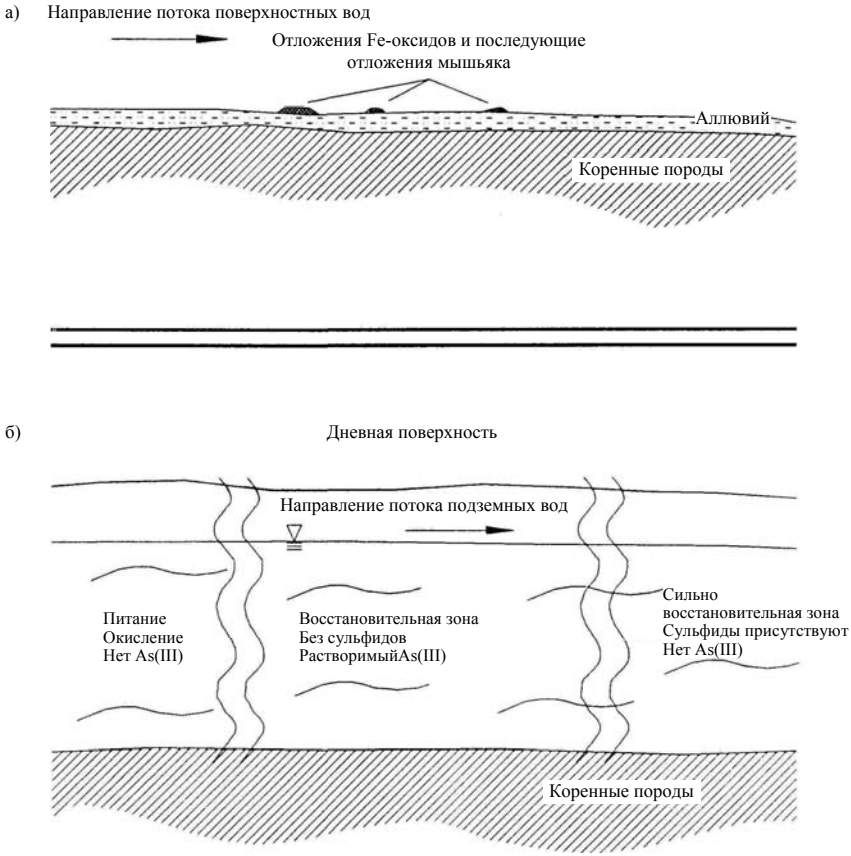

Рис. 15.10. Концептуальные диаграммы, показывающие а) осаждение мышьяка с Fe-оксидами в системе поверхностных вод; б) растворение As(III) после погребения аллювия и формирования восстановительных условий [124]

Важный аспект фазы накопления – адсорбционное равновесие достигается за минуты, тогда как десорбция протекает медленно [124], и значит, мышьяк будет накапливаться в ложе потока, пока продолжают формироваться полуторные оксиды. Действительно, при некоторых условиях адсорбция может быть необратимой [108], т. е. только изменение Eh и сопутствующее изменение структуры оксидов приведет к выделению As.

Как только содержащие мышьяк отложения погребены и подвергнуты восстановительным условиям, оксиды железа и марганца восстанавливаются, растворяются и мышьяк становится подвижным (рис. 15.10б).

Пример, включающий подземные воды, показан на рис. 15.11. Эта колонка скважины получена из аллювиальной системы в центральном Огайо, США. Была пробурена новая скважина, поскольку соседняя, более старая, имела фильтры полностью в насыщенной зоне, содержавшей мышьяк выше американского стандарта для питьевой воды 0,05 мг $л^{-1}$. Старая скважина использовалась много лет, но только недавно была проверена на мышьяк. На рис. 15.11 видно присутствие богатой мышьяком зоны восстановленного железа.

Рис. 15.11. Описание колонки скважины в шт. Огайо (США), показывающее восстановительную зону железа / мышьяка [124]:

(1) USCS – система классификации почв США.

15.6. Сравнение миграции As(III) и As(V)

Адсорбция и миграция загрязняющих компонентов тесно связаны: адсорбция замедляет миграцию с водным потоком. В самом простом случае линейной изотермы адсорбции постоянному коэффициенту распределения, K_d, соответствует постоянный коэффициент замедления

$$R = 1 + \frac{\rho}{\phi_0} K_d, \tag{15.3}$$

где ρ – объемная плотность пород, ϕ_0 – активная пористость. Чем меньше значение K_d, тем меньше коэффициент замедления и тем быстрее реактивная разновидность мигрирует через почвы и породы. Для неадсорбирующихся разновидностей ($K_d = 0$) R снижается до 1 и разновидность мигрирует со скоростью потока [89].

При нелинейной изотерме адсорбции значение K_d изменяется с концентрацией и связано с формой изотермы. Обычно K_d уменьшается с ростом концентрации, что приводит к меньшему замедлению при высоких концентрациях и в конечном счете к самообостряющимся фронтам и диффузионным хвостам в ходе миграции. Это означает, что трудно полностью вымыть As из водоносного горизонта.

Поскольку арсенат и арсенит имеют различные изотермы адсорбции (см. например, рис. 7.4, 7.6), они должны мигрировать через водоносный горизонт с различными скоростями. Это приведет к их увеличивающемуся разделению по пути потока. Такое поведение демонстрировалось в экспериментах по проскоку с использованием колонок песка (содержащего 0,6% Fe и 0,01% Mn) и различных подземных вод, непрерывно откачиваемых из пьезометров [94]. Авторы изучали подвижность As(III) и As(V) с подземными водами в диапазоне значений Eh и pH, используя радиоактивные ^{74}As (период полураспада 17,7 суток) и ^{76}As (период полураспада 26,4 ч) для контроля проскока As. Показано: 1) при окислительных условиях (pH 5,7) As(III) двигался в 5–6 раз быстрее, чем As(V); 2) с «нейтральными» подземными водами (pH 6,9) As(V) двигался намного быстрее, чем при первом условии, но все еще медленнее, чем As(III); 3) с восстановительными подземными водами при pH 8,3 и As(III), и As(V) быстро мигрировали через колонку; 4) при существенном уменьшении количества введенного As подвижность As(III) и As(V) сильно снизилась. Этот хроматографический эффект может частично обусловливать высокую изменчивость отношения As(III) / As(V), найденную во многих восстановительных водоносных горизонтах. Такое разделение используют для аналитического определения As с различными колонками. Хроматографическое разделение в ходе миграции также способно разрушать любые корреляции, найденные в источнике, например в отношении As / Fe, таким образом все больше усложняя простую интерпретацию анализов воды из скважин.

16. ЗАГРЯЗНЕНИЕ МЫШЬЯКОМ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ В РАЙОНАХ ГОРНЫХ РАБОТ

В районах горнодобывающей промышленности отмечается высокое содержание мышьяка как в твердой минеральной фазе (до 200 мг $кг^{-1}$), так и в подземных водах этих районов (более 0,05 ppm), хотя с увеличением расстояния от мест обработки руды содержание мышьяка снижается [41].

При разгрузке в пресные воды многие следовые загрязнители мигрируют к местам накопления донных отложений [46]. Однажды попав в поверхностные отложения, загрязнитель может как повторно поступать в воду в результате ресуспендирования частиц или десорбции и диффузии, так и проникать глубже по разрезу отложений при поступлении новых порций [60, 248]. Соотношение этих внутренних потоков, внешней нагрузки и гидрологического вымывания определяет судьбу загрязнителя в системе и скорость, с которой очищается загрязненная система [46].

16.1. Миграция мышьяка из горнорудных отвалов и накопление в донных отложениях

На территориях с развитой горнодобывающей промышленностью в результате ее деятельности возникает проблема загрязнения мышьяком. Такая проблема подробно рассмотрена в работе [46], где исследовали распределение, потоки и судьбу мышьяка на примере оз. Moira (Канада). В это небольшое озеро в течение последнего столетия поступал мышьяк из отходов от переработки руды. Значительные количества отходов депонированы в виде отвалов вдоль р. Moira. Мышьяк и другие следовые неорганические загрязнители длительное время мигрировали в реку. Поверхностные концентрации многих следовых металлов в отложениях р. Moira и озерных отложениях были выше фоновых уровней, и имело место повышенное содержание As, Ni и Co. Мышьяк – единственный металл, по которому проводился мониторинг р. Moira.

Используя керны отложений оз. Moira, отобранные в течение 1983 и 1985 гг., изучили вертикальное распределение As ниже границы раздела «вода – ил» и площадное распределение элемента в отложениях. Содержание мышьяка в отложениях было очень высоким (> 500 мкг $г^{-1}$, рис. 16.1а)

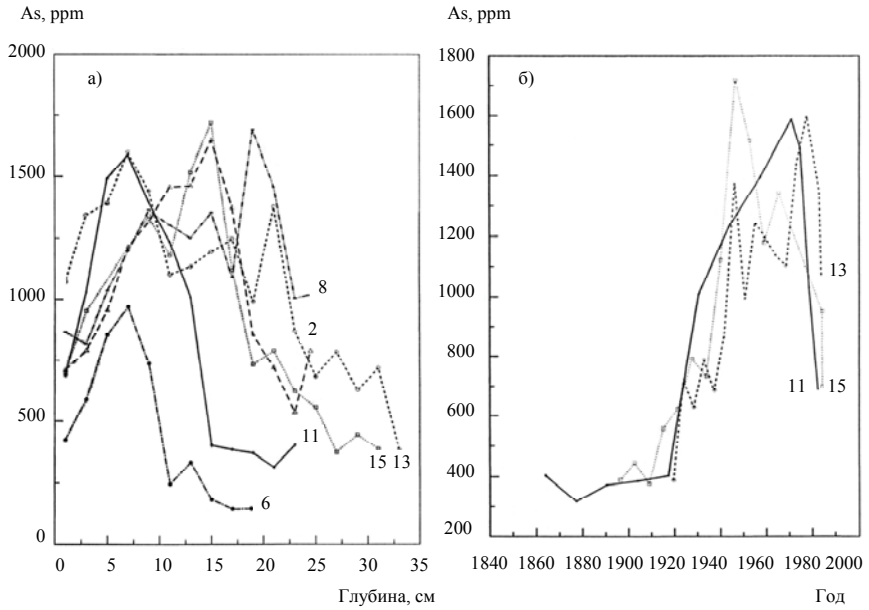

Рис. 16.1. Содержание мышьяка в отложениях в зависимости а) от глубины секции керна, б) от возраста секции керна [46]:

Числа у кривых соответствуют номерам кернов.

и намного выше, чем в большинстве других изученных систем [12, 96, 172]. Вертикальное распределение As показало большие изменения содержания по всему профилю кернов. Максимальные значения наблюдались между 10 и 20 см ниже поверхности раздела «вода – ил» и часто превышали 1000 мкг $г^{-1}$. Среди кернов пиковое содержание мышьяка отмечалось на различных глубинах, и форма профилей по глубине различалась (рис. 16.1а). Максимальные значения были обычно в 5–10 раз выше, чем вблизи поверхности или на наибольшей глубине. Вероятно, изменения содержания As в кернах озерных отложений отражали различные скорости его накопления в течение последних 150 лет. Эту гипотезу проверили, датируя несколько кернов по активности ^{210}Pb.

Различия профилей As можно объяснить разными скоростями валового накопления отложений и смешиванием в поверхностных отложениях. После корректировки на эти различия соотношения между содержанием мышьяка и возрастом секций в кернах отложений стали очень близки (рис. 16.1б). В каждом керне содержание мышьяка увеличивалось примерно после 1850 г., было наиболее высоким между 1945 и 1975 гг. и затем уменьшалось. Эта тенденция, выведенная путем анализа отложений, каче-

ственно согласуется со сложной историей горного дела в бассейне р. Moira. Переработка руды в бассейне интенсифицировалась после 1860 г., а в течение последних лет разгрузка As снизилась, поскольку потоки фильтрата стали обрабатывать для удаления As. Теперь исторические поступления в озеро известны количественно.

Увеличение с глубиной в керне содержания легко обмениваемого As коррелировало с уменьшением коэффициента распределения As ниже поверхности раздела «вода – отложения». При оценке количества мышьяка, связанного с гидроксидами железа, был сделан вывод, что цикл мышьяка *в пресной воде* определялся его соосаждением с гидроксидами в толще воды и растворением этой фазы в восстановительных условиях в отложениях.

Распределение мышьяка между твердыми и растворенными фазами рассчитывали как коэффициент распределения (K_d): отношение содержания As на твердой фазе (мг кг$^{-1}$) к концентрации As в растворенной фазе (мг л$^{-1}$). Значения K_d были наиболее высокими для частиц в толще воды и ниже в донных отложениях (рис. 16.2). Это наблюдение согласуется с эмпирическими и теоретическими аргументами, согласно которым значения K_d в толще воды должны быть выше, чем в донных отложениях, поскольку в них содержание частиц примерно в 104 раза выше, чем в воде [59, 174, 257].

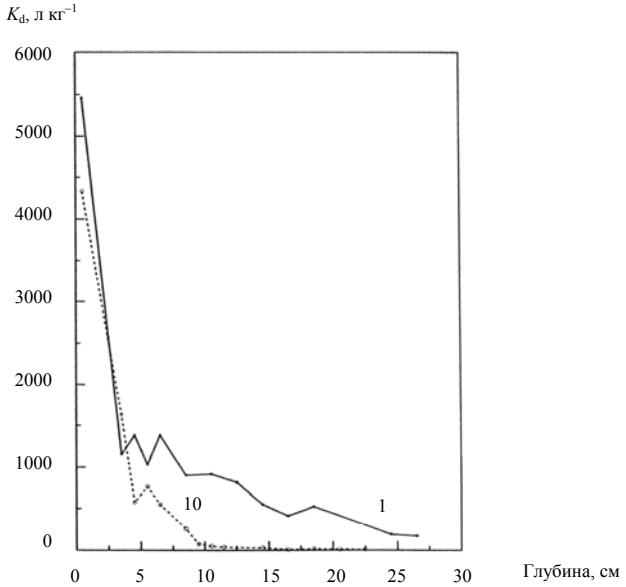

Рис. 16.2. K_d мышьяка в поровых водах отложений [46]:

Числа у кривых соответствуют номерам кернов.

Полученные значения K_d составляли 4000–6000 л кг$^{-1}$. Ниже границы раздела «вода – отложения» значения K_d уменьшались. Уменьшение K_d коррелирует со снижением Eh в отложениях [46]. Все эти измерения распределения As согласуются с поведением компонентов, чувствительных к окислительно-восстановительным условиям [12]. Представленные значения были получены в исследованиях K_d десорбции, которые типично больше, чем значения K_d адсорбции, и на них могло влиять присутствие в отложениях мышьяка в форме макрочастиц (т. е. минералов, содержащих мышьяк), а не адсорбированного глиной или гидроксидами железа [46, 161].

16.2. Потоки мышьяка в системе «водная среда – отложения»

Потоки мышьяка через оз. Moira определили по скоростям поступления As из р. Moira, выноса при гидрологической разгрузке и накопления в отложениях (табл. 16.1). В 1985 г. суммарная разность между массой мышьяка во внешней нагрузке и выносе составила примерно 160 мг м$^{-2}$ лет$^{-1}$. Если принять, что улетучивание As было незначительным, то разность между внешней нагрузкой мышьяка, поступающего в озеро, и As, покидающим озеро, дает оценку мышьяка, удержанного в озерных отложениях. Относительно поступления удерживание мышьяка составляло около 30%. Это близко к долям других элементов в системах с малым временем гидравлического присутствия [46].

Чтобы оценить внутреннюю нагрузку As из отложений, рассчитали скорости ресуспендирования и диффузии. Потоки частиц и мышьяка между водой и отложениями определили по измерениям содержания частиц, скоростей их захвата отложениями и накопления отложений (табл. 16.2). Концентрации частиц в толще воды низки (2–26 мг л$^{-1}$) и подобны измеренным в других мелких мезотрофных озерах. Среднее время присутствия

Таблица 16.1

Потоки мышьяка в оз. Moira (г м$^{-2}$ лет$^{-1}$) на двух участках, где были измерены профили поровых вод и скорости накопления отложений [46]

Поток мышьяка	Участок А	Участок В
Внешняя нагрузка	600	600
Отток	440	440
Осаждение	670	670
Ресуспендирование	400	180
Суммарная диффузия	890	480
Удерживание	110	60

частиц в толще воды, рассчитанное делением массы частиц на скорость захвата отложениями, составляло 8,5 суток. Средний захват частиц в отложениях был в 4–5 раз больше, чем скорость накопления отложений, определенная по датировке ^{210}Pb. Разность между скоростями захвата частиц и накопления отложений пытались интерпретировать как результат разложения органического вещества и ресуспендирования и сосредоточения поверхностных флокулянтов отложений в зонах их накопления. Однако только около 50% из 400% различия между этими двумя измерениями можно приписать разложению. Остаток объясняют скорости ресуспендирования 200–400 г м$^{-2}$ лет$^{-1}$. Подобные скорости были также найдены в других мелких озерах. Поток мышьяка с ресуспендированными частицами определяли умножая содержание As в поверхностных отложениях (см. рис. 16.1а) на поток таких частиц. Рассчитали отношение ресуспендированного мышьяка к поступлению из внешних источников, равное 0,66 и 0,30 на участках А и В, соответственно. Хотя случаи ресуспендирования могут существенно увеличить концентрацию взвешенных в воде частиц (более, чем на 100%), достаточно ресуспендирования только нескольких верхних миллиметров отложений, чтобы объяснить поток ресуспендированных частиц. Таким образом, остаток в отложениях сохраняется неизменным [46].

Чтобы оценить значение диффузии мышьяка через поверхность раздела «вода – отложения», авторы [46] рассчитали поток согласно первому закону Фика:

$$F = \phi\, D_e\, \partial C/\partial Z,$$

где F – диффузионный поток элемента (мг м$^{-2}$ лет$^{-1}$), D_e – коэффициент диффузии для вещества (м^2 лет$^{-1}$), ϕ – пористость отложений, $\partial C/\partial Z$ – градиент концентрации по глубине (мг м$^{-3}$ м$^{-1}$), измеренный на границе между водой и отложениями. Методы оценки каждой из переменных в приведенном уравнении описаны ниже.

В областях накопления отложений содержание воды в поверхностных отложениях очень высоко (> 95% [46]). Поэтому приняли $\phi = 1$, а влияние

Таблица 16.2

Потоки частиц озера Moira [46]

Характеристика потока	Диапазон	Среднее	Единица измерения
Масса частиц(1)	8,8–117	17	г м$^{-2}$
Захватывается	73–1700	730	г м$^{-2}$ лет$^{-1}$
Удерживается(2)	73–318	160	г м$^{-2}$ лет$^{-1}$

(1) Рассчитана как произведение концентрации частиц на высоту столба воды.
(2) Из датировки ^{210}Pb.

извилистости поровых каналов незначительно. Значение D_e аппроксимировали коэффициентом молекулярной самодиффузии, рассчитанным при температуре *in situ* по соотношению Стокса-Эйнштейна. Некоторые авторы поддерживают утверждение, что диффузия в отложениях происходит с молекулярными скоростями и только немного увеличивается процессами смешивания в водной колонке (например, [40]).

Коэффициент самодиффузии для любого иона также зависит от заряда и размера иона. На основе значений Eh, pH и ионной силы поровых вод предположили, что доминирующим ионом вблизи или непосредственно у поверхности раздела «вода – отложения» был $H_2AsO_4^+$ [72]. Коэффициент молекулярной диффузии для этой разновидности составляет 9,05 × 10^{-6} см^2 сек$^{-1}$ при 25°C. Этот коэффициент, скорректированный на среднегодовую температуру воды (8°C), использовался во всех расчетах [46].

Последний член, который требуется для расчета диффузионных потоков, – это градиент концентрации As. Градиент зависит от масштаба, поскольку рассчитывается по расстоянию между двумя или больше измерениями концентрации. Концентрации растворенного As определяли с интервалом 2 см в пределах поровых вод и около 1,0 м над поверхностью раздела «вода – ил». Чтобы оценить градиент концентрации на границе раздела, экстраполировали полученные концентрации в поровых водах на границе «вода – ил» с помощью линейной регрессии и предположили, что концентрация над граничным слоем «вода – ил» эквивалентна концентрации, измеренной на 1,0 м выше отложений. Мощность диффузионного граничного слоя на границе раздела «вода – ил» оценили в 750 мкм на основе экспериментов.

Концентрации в поровых водах демонстрируют двунаправленный характер градиентов концентрации мышьяка в озерных отложениях (рис. 16.3). Мышьяк мигрировал из области высоких концентраций, на 10–20 см ниже поверхности раздела «вода – ил», вглубь отложений, а также к границе раздела «вода – ил» и сквозь нее в толщу воды (см. табл. 16.1). Диффузионный поток мышьяка из отложений в толщу воды (890 и 480 мг м$^{-2}$ лет$^{-1}$ на участках A и B соответственно) был близок к внешней нагрузке As в притоке (табл. 16.1) и превышал потоки мышьяка, обусловленные ресуспендированием или удерживанием. Авторы [46] поддерживают гипотезу, что **обратно-диффузионное выделение из отложений в воду** является значимым миграционным процессом в оз. Moira, и полагают, что в период проведения исследований потоки мышьяка из отложений в воду (т. е. внутренняя нагрузка) были столь же важны, как поступление мышьяка из р. Moira.

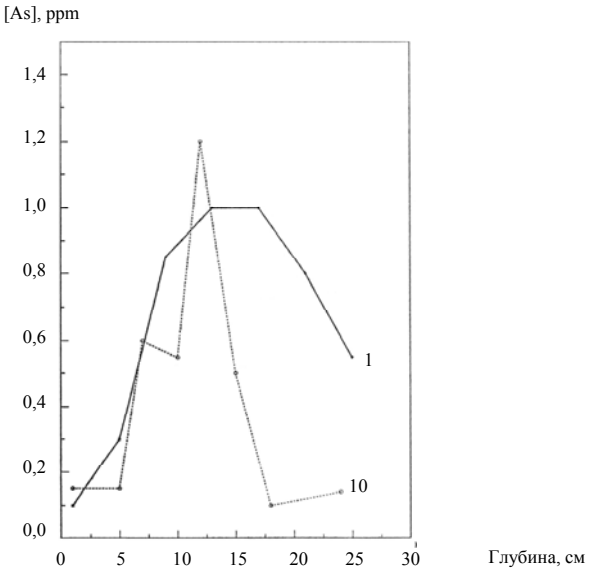

Рис. 16.3. Концентрации мышьяка в поровых водах отложений [46]:

Числа у кривых соответствуют номерам кернов.

16.3. Влияние характеристик системы «водная среда – отложения» на распределение мышьяка

Влияние различных компонентов твердой фазы на распределение мышьяка в поверхностных водах в районе с развитой горной промышленностью показано в работе [161]. Территория вдоль Южного рукава р. Coeur d'Alene в северном Айдахо – один из основных районов производства серебра, свинца и цинка в США. Река Coeur d'Alene (рис. 16.4) загрязнена мышьяком в результате его миграции из отходов добычи и переработки руд в Южный рукав. Авторы [161] исследовали донные отложения р. Coeur d'Alene, поскольку огромные количества рудных хвостов уже отложились в реке и распространились по долине из-за затопления и изменения русла речных каналов.

Речную систему Coeur d'Alene можно разделить на три части: Северный рукав, который сохраняет чистую среду; Южный рукав, куда более 80 лет поступают рудные отходы; Основное русло, на которое влияют условия Южного рукава. Из-за большого уклона Южного рукава основная часть разгружавшихся в него рудных хвостов не осаждалась, пока не достигала Основного русла.

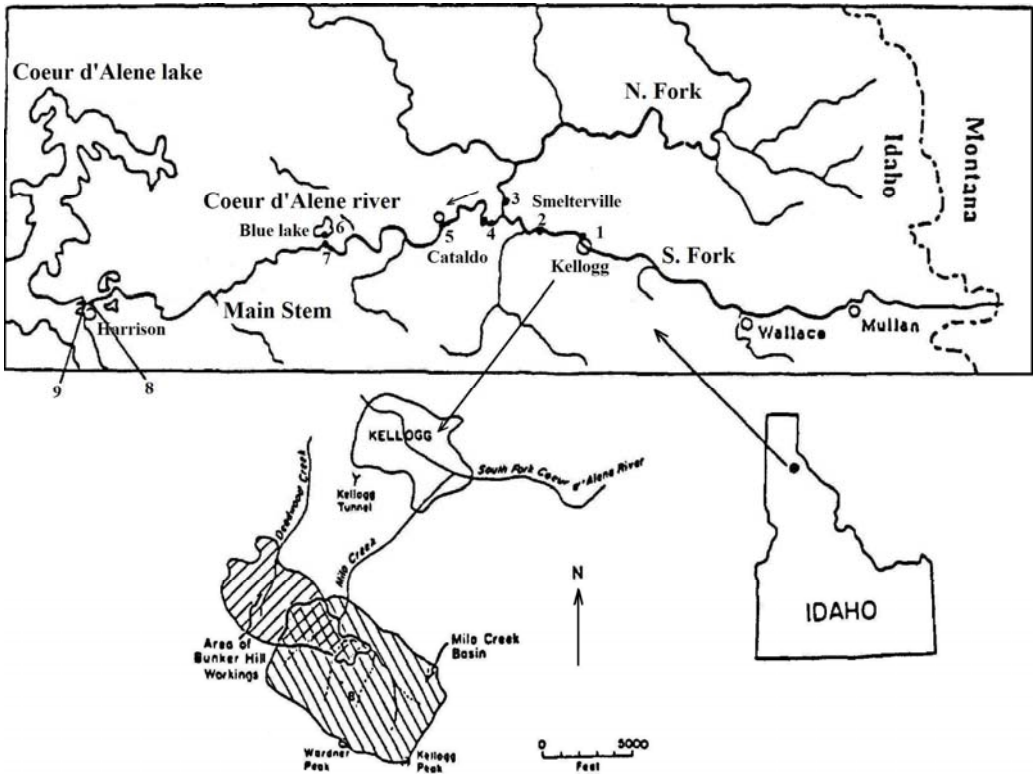

Рис. 16.4. Местоположение станций отбора образцов отложений на р. Coeur d'Alene (North Fork – Северный рукав, South Fork – Южный рукав, Main Stem – Основное русло) [161]

Образцы вод из Южного рукава и Основного русла показали высокие уровни As (0,11–1,64 мкг $л^{-1}$) по сравнению с Северным рукавом (0,26 мкг $л^{-1}$) [161]. В водах Южного рукава и Основного русла р. Coeur d'Alene преобладающей формой был As(III), тогда как Северный рукав обычно имел более высокое содержание As(V).

Образцы отложений состояли главным образом из кварца, мусковита и сидерита с небольшим количеством каолинита. Во всех образцах присутствовал калиевый полевой шпат [161]. Глинистая фракция составляла приблизительно 2,0–3,2% оптового образца и состояла по существу из тех же минералов, что в оптовых образцах. Дифракционные картины для глинистой фракции были в целом менее интенсивны, чем для оптовых образцов, что означает более слабую окристаллизованность.

16.3.1. Оксиды железа и марганца

Содержание As, Fe и Mn в изученных образцах представлено в табл. 16.3. Образцы из Северного рукава (станция 3) показали намного меньшее содержание металлов, чем из Основного русла р. Coeur d'Alene.

Керн поверхностных отложений (0–7 см) из дельты р. Coeur d'Alene в оз. Coeur d'Alene показал высокое содержание As у поверхности – 197 мкг $г^{-1}$, уменьшающееся с глубиной до нескольких мкг $г^{-1}$ (табл. 16.4). Профили содержания As шли параллельно профилям Fe и Mn и показали очень сильную корреляцию между вертикальными распределениями As и Fe и Mn с коэффициентами корреляции 0,99. Фиксацию As в твердой фазе

Таблица 16.3

Содержание As, Mn и Fe в образцах отложений, отобранных в р. Coeur d'Alene [161][(1)]

Станция	Описание участка (рис. 16.4)	As, мкг $г^{-1}$	Mn, мкг $г^{-1}$	Fe, %
2	На отмели Smelterville	111,00	17 285	21,24
3	Выше впадения Северного рукава в Основное русло	10,68	186	2,57
5	Вблизи отмели Cataldo Mission	117,05	6 081	8,30
6	Вблизи оз. Blue	183,50	11 323	12,41
7	Вблизи моста за пределами оз. Rose	170,43	8 163	10,49
8	Вблизи Harrison	209,09	10 021	11,82
9	Вблизи устья р. Coeur d'Alene	147,39	8 465	10,05

(1) As определен методом инструментального нейтронного активизационного анализа (INAA) на основе четырехкратных определений, Mn и Fe – методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии (XRF).

Таблица 16.4

Вертикальное распределение As, Fe и Mn в отложениях дельты р. Coeur d'Alene (0–22 см) [161]

Глубина, см	As, мкг $г^{-1}$	Fe, %	Mn, %
0,5	196,96	11,19	0,97
4,5	146,63	9,20	0,71
8,5	7,84	2,44	0,06
14,5	7,37	2,35	0,02
18,0	6,21	2,34	0,02
21,5	5,65	2,22	0,02

приписывали адсорбции на гидроксидах железа и марганца. Мышьяк может также включаться в твердую фазу путем соосаждения в ходе формирования гидроксидов [13, 160, 241]. При условиях от слабокислых до щелочных As(V) может соосаждаться на гидроксидах железа с формированием минерала скородита ($FeAsO_4 \cdot 2H_2O$), который очень слабо растворим [13]. Это может объяснить преобладание As(III) в водах из Основного русла и Южного рукава и в фильтратах. Трехвалентный As в речных водах, видимо, присутствует в форме H_3AsO_3, которая является устойчивой ниже pH 8 [43]. Мышьяк (III) в этой форме подвижен. Таким образом, наблюдавшееся высокое значение отношения As(III) / As(V), по-видимому, вызвано удерживанием As(V) путем соосаждения и сорбции на гидроксидах железа и марганца [160].

Аномально высокие концентрации As в поверхностных образцах, вероятно, обусловлены **восходящей миграцией** этих элементов через отложения. **После поступления в поверхностные отложения соединения Fe, Mn и As могли повторно растворяться при восстановительных условиях на глубине и мигрировать к верхним слоям, где в зоне окисления удерживаются существенные количества As** наряду с Fe и Mn [161, 241].

16.3.2. pH

В региональном масштабе кислые атмосферные осадки, вероятно, являются важным фактором подвижности металла в поверхностных водах. Изменение pH-условий приводит к нарушению существующих равновесий в системе «вода – порода» и, как правило, к выщелачиванию многих металлов из твердой фазы. В табл. 16.5 представлены результаты эксперимента по выщелачиванию мышьяка из отложений р. Coeur D'Alene в зависимости от pH [161]. Выделение As заметно возрастало при pH выше 8. Это поведение характерно для As согласно химии аниона в водном растворе.

Таблица 16.5

Выделение As, Mn и Fe из отложений р. Coeur D'Alene (станция 7) в ходе выщелачивания как функция pH [161]

Металл	pH				
	2,7	4,3	6,3	8,3	11,4
As(III), нг $г^{-1}$ отложений	3 075,97	267,32	164,30	7,75	122,06
As(V), нг $г^{-1}$ отложений	5 062,87	20,04	8,65	113,39	1 744,74
Fe, мкг $г^{-1}$ отложений	7 161,57	5,04	2,72	9,96	27,75
Mn, мкг $г^{-1}$ отложений	987,18	351,40	11,13	< 0,10	1,24

Вариации pH не только влияют на подвижность As, но также изменяют и распределение разновидностей металла. Наблюдение повышенной растворимости мышьяка в экспериментах по выщелачиванию значимо и при низком, и при высоком pH. Обычный метод обработки кислых шахтных и сточных вод, связанных с рудными хвостами, включает обработку известью. Разгрузка обработанных известью сточных вод с высоким pH приводит к большему выходу As из отложений при контакте. Условие околонейтрального pH способствует продолжительной стабильности рудных отходов относительно As.

Выщелачивание форм As из загрязненных отходами горной промышленности донных отложений зависит от значений pH водной фазы, а также от свободных оксидов железа и оксидов марганца, присутствующих в твердой фазе [161].

16.3.3. Окислительно-восстановительные условия

При изучении условий формирования твердых арсенатов в зонах влияния горной промышленности провели моделирование поведения пяти арсенатов в восстановительной среде во влажных почвах (см. раздел 14.2) [203]. При аэробных условиях кажущаяся растворимость арсенатов снижалась в порядке $CaHAsO_4 = Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O > AlAsO_4 \cdot 2H_2O > MnHAsO_4 > FeAsO_4 \cdot 2H_2O$; при анаэробных условиях (окислительно-восстановительный потенциал < 0 мВ) она соответствовала последовательности $FeAsO_4 \cdot 2H_2O \geq CaHAsO_4 = Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O > AlAsO_4 \cdot 2H_2O > MnHAsO_4$. При начальных окислительных условиях арсенаты кальция и натрия полностью растворялись, а As в $AlAsO_4 \cdot 2H_2O$ быстро преобразовывался в твердую фазу As(III). Арсенат марганца дал наименьшее количество растворенной и твердой фаз As(III) среди всех минералов. Арсенат железа подвергался восстановительному растворению, выделяющему As(III) в растворенную и твердую фазы, пока продолжали преобладать анаэробные условия [203].

16.4. Моделирование миграции мышьяка в системе «водная среда – донные отложения»

На примере исследований донных отложение оз. Moira (см. разделы 16.1, 16.2), подвергшегося длительному загрязнению отходами горнодобывающей промышленности, проведено моделирование миграции мышьяка [46]. За последние 150 лет в донных отложениях оз. Moira накопились относительно большие количества мышьяка. Чтобы изучить временные изменения потоков мышьяка, построили одномерную модель массового баланса миграции мышьяка и частиц, подобную использованным другими авторами [60, 248, 257].

Авторы [46] предположили, что толща воды хорошо перемешана и смыкается с поверхностным слоем смешанных отложений, который отделен от находящейся выше воды бентическим (донным) граничным слоем. В этой системе «вода – порода» мышьяк распределяется мгновенно с коэффициентами распределения, представленными выше (см. рис. 16.2). Диффузия, осаждение частиц и ресуспендирование переносят мышьяк между водой и отложениями с константами скорости первого порядка, полученными из потоков, описанных выше (см. табл. 16.1). Массовый баланс в воде, включающий 4 члена (приток, ресуспендирование, осаждение и диффузию), выражается в виде:

$$\partial C_w/\partial Z = R \cdot A_s/Z - L \cdot C_p^{\,2} \cdot A_p - D_e/Z_s(C_d - C_{pw})/Z + (C_{in} - C_w)T,$$

где C_w и C_{in} – общие концентрации мышьяка в озерной воде и речном притоке соответственно, A_p и A_s – концентрации мышьяка на фазе частиц в воде и отложениях соответственно, C_d и C_{pw} – концентрации мышьяка в растворимой фазе в озерной воде и поровых водах в смешанном слое соответственно. Описание других переменных и значения параметров, использованные в модельных расчетах, представлены в табл. 16.6.

Мышьяк мигрировал в пределах колонки отложений посредством биотурбации в смешанном слое, диффузии и накопления в отложениях (удерживания). В смешанном слое уравнение массового баланса, описывающее концентрацию мышьяка в единице объема (A_1), имеет вид:

$$\partial A_1/\partial t = -R \cdot A_s/Z + L \cdot C_p^{\,2} \cdot A_p + D_e/Z_s\,(C_d - C_{pw})/Z -$$
$$-(D_e + E_b)(A - A_2)\,/\,((Z_{mix} + Z_{seg})/2) - w \cdot A_1.$$

Первые три члена идентичны таковым в массовом балансе столба воды. Четвертый член суммирует смешивание и диффузионные потоки из смешанного слоя вглубь колонки отложений согласно первому закону Фика. Последний член рассчитывает скорость удерживания мышьяка, игнорируя уплотнение матрицы отложений. Ниже смешанного слоя удерживание

Таблица 16.6

Сводка наименований и значений параметров, использованных при моделировании [46]

Наименование	Единица измерения	Описание	Значение
C_p	г м$^{-3}$	Концентрация частиц	$3{,}90 \times 10^{+00}$
P	лет$^{-1}$	Скорость образования частиц	$8{,}40 \times 10^{-00}$
L	м^3 г$^{-1}$ лет$^{-1}$	Нелинейная скорость потери частиц	$3{,}60 \times 10^{+01}$
R	г м$^{-2}$ лет$^{-1}$	Скорость ресуспендирования	$5{,}50 \times 10^{+02}$
w	м лет$^{-1}$	Скорость накопления отложений	$3{,}00 \times 10^{-03}$
E_b	м^2 лет$^{-1}$	Коэффициент биотурбации	$2{,}00 \times 10^{-01}$
Z_{mix}	м	Глубина смешанного слоя	$2{,}00 \times 10^{-02}$
Z_s	м	Мощность диффузионного граничного слоя	$7{,}50 \times 10^{-04}$
D_M	м^2 лет$^{-1}$	Коэффициент свободной диффузии в растворе	$1{,}90 \times 10^{-02}$
DENS	кг л$^{-1}$	Плотность отложений	$1{,}25 \times 10^{+00}$
H_2O	%	Содержание воды в отложениях	$9{,}50 \times 10^{+01}$
T	лет$^{-1}$	Скорость гидравлического смывания	$2{,}90 \times 10^{+00}$
Z	м	Высота столба воды	$4{,}40 \times 10^{+00}$
KDCT	л кг$^{-1}$	K_d мышьяка для частиц в воде	$2{,}00 \times 10^{+04}$
KD	л кг$^{-1}$	K_d мышьяка в поверхностных отложениях	$2{,}00 \times 10^{+03}$

частиц, а также удерживание и диффузия мышьяка были описаны уравнением адвекции–диффузии для распределения ^{210}Pb по глубине:

$$\partial C_s/\partial t = \partial(E_b\, \partial C_s/\partial Z)/\partial Z - w\, \partial C_s/\partial Z - \lambda C_s,$$

где C_s – активность ^{210}Pb в оседающих частицах, Бк г$^{-1}$; E_b – коэффициент смешивания в смешанном слое, см^2 лет$^{-1}$; λ – константа радиоактивного распада, лет$^{-1}$.

Диффузию мышьяка рассчитали корректируя коэффициент эффективной диффузии с учетом коэффициента распределения. Затем эти уравнения были численно решены методом конечных разностей.

Все модельные расчеты показывают, что потоки мышьяка между водой и отложениями быстро становятся устойчивыми, если скорость внешней нагрузки постоянна. Быстрый обмен, прогнозированный модельными расчетами, согласуется с потоками трассера, определенными *in situ* в кратковременных экспериментах (например, [60, 173, 212]). Чтобы упростить

интерпретацию расчетов, заменили временну́ю изменчивость нагрузки на непрерывное гауссово распределение. Эту функцию варьировали так, чтобы расчетные и измеренные распределения мышьяка в озерной воде и поверхностных отложениях были близки. Затем исследовали влияние изменения соотношения внутренней и внешней нагрузки на содержание мышьяка в озерной воде.

Модельные расчеты позволили сделать предположение, что на протяжении всей недавней истории озера поступление мышьяка в воду из отложений составляло значительную долю (> 20%) нагрузки мышьяка (рис. 16.5). В период высокой внешней нагрузки вклад ресуспендирования был значительнее диффузионных потоков. Однако в период изучения озера все потоки были очень близки по величине. Прогнозируется, что поступление из отложений продолжится в течение последующих примерно 30 лет, поскольку диффузия и ресуспендирование возвращают мышьяк из отложений в находящуюся выше воду. Вероятно, в течение этого периода внутренняя нагрузка будет намного выше, чем внешнее поступление, и запас As в поверхностных отложениях будет препятствовать снижению концентраций мышьяка в озерной воде и определять его длительное поведение в системе оз. Moira. Чтобы дать более строгие количественные прогнозы будущих концентраций мышьяка в оз. Moira и улучшить модели миграции

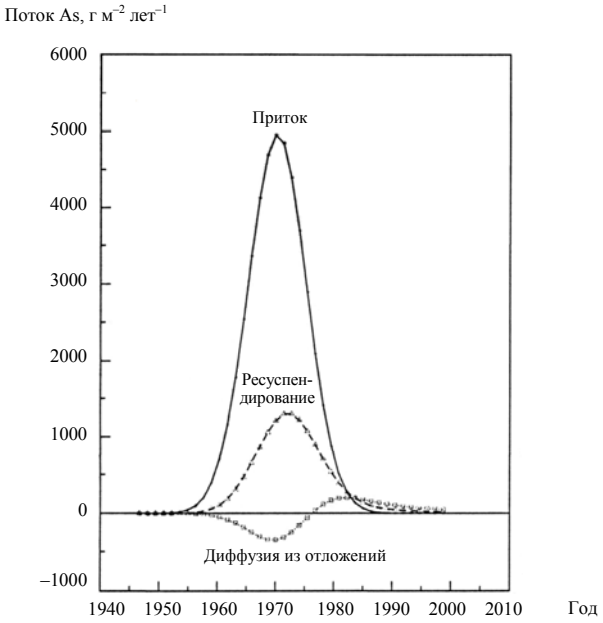

Рис. 16.5. Потоки мышьяка, рассчитанные по модели массового баланса [46]

этого загрязнителя в пресных водах, необходимо точнее оценить его количество в отложениях и скорость, с которой он обменивается с находящимися выше водами во всей озерной системе.

16.5. Моделирование адсорбции и миграции мышьяка в водоносных горизонтах и отвалах

В рассмотренной выше работе A. Carrillo и J. I. Drever по району SA-ET [41] (см. раздел 5.7) моделирование адсорбции арсената и арсенита поверхностями гидроксидов железа проведено с помощью компьютерных программ MICROQL и MINTEQA2 [16]. В расчетах использовали концентрацию арсената и арсенита, равную концентрации общего As в экспериментах ([As(V)] + [As(III)] = [общий As] ≈ 7×10^{-5} моль $л^{-1}$); адсорбент >FeOH. Программа MICROQL использует в качестве исходных данных матрицу, определяющую компоненты в растворе (адсорбируемые) и твердую фазу в растворе (адсорбент) в соответствии с реакциями из табл. 16.7.

База данных значений констант равновесия и других адсорбционных параметров взята в [64]. Исходная матрица для MICROQL содержит стехиометрические коэффициенты реакций, значения log *K* и параметров

Таблица 16.7

Реакции для моделирования адсорбции арсената и арсенита поверхностями гидроксидов железа [41]

Реакция	log *K* (константа равновесия)
Поверхностные реакции >FeOH	
$>FeOH + H^+ = >FeOH_2^+$	8,93
$>FeOH = >FeO^- + H^+$	–7,29
Преобразования арсената (H_3AsO_4)	
$H^+ + AsO_4^{3-} = >HAsO_4^{2-}$	11,50
$2H^+ + AsO_4^{3-} = >H_2AsO_4^-$	18,46
$3H^+ + AsO_4^{3-} = >H_3AsO_4^0$	20,70
Реакции для поверхностных форм между >FeOH и AsO_4^{3-}	
$>FeOH + AsO_4^{3-} + 3H^+ = >FeH_2AsO_4^0 + H_2O$	29,31
$>FeOH + AsO_4^{3-} + 2H^+ = >FeHAsO_4^- + H_2O$	23,51
$>FeOH + AsO_4^{3-} + H^+ = >FeAsO_4^{2-} + H_2O$	–
$>FeOH + AsO_4^{3-} = >FeOHAsO_4^{3-}$	10,58
Поверхностное комплексообразование для >FeOH и арсенита (H_3AsO_3)	
$>FeOH + H_3AsO_3 = >FeH_2AsO_3^0 + H_2O$	5,41

адсорбента (удельная площадь поверхности, поверхностная плотность участков, емкость внутреннего слоя). В табл. 16.8 приведена исходная матрица параметров для моделирования адсорбции арсената, в табл. 16.9 – для арсенита.

Таблица 16.8

Исходные данные для моделирования адсорбции арсената компьютерной программой MICROQL [41][(1)]

Водные и поверхностные формы	AsO_4	Адсорбент >FeOH	Заряд поверхности	Свободный H^+	log *K*
AsO_4	1	0	0	0	0
$HAsO_4^{2-}$	1	0	0	1	11,50
$H_2AsO_4^-$	1	0	0	2	18,46
H_3AsO_4	1	0	0	3	20,70
$>FeOH_2^+$	0	1	1	1	8,93
>FeOH	0	1	0	0	0
$>FeOH^-$	0	1	–1	–1	–7,29
$>FeH_2AsO_4$	1	1	0	3	29,31
$>FeHAsO_4^-$	1	1	–1	2	23,51
$>FeAsO_4^{2-}$	1	1	–2	1	–
$>FeOHAsO_4^{3-}$	1	1	–3	0	10,58
H^+	0	0	0	1	0

(1) Данные из [64]. Модель постоянной емкости, удельная площадь поверхности 10 м^2 г$^{-1}$; число участков поверхности 0,07 ммоль л$^{-1}$; концентрация адсорбента 1,5 г л$^{-1}$; I = 0,1 моль л$^{-1}$; емкость внутреннего слоя 2,9 F м$^{-2}$.

Таблица 16.9

Исходные данные для моделирования адсорбции арсенита компьютерной программой MICROQL [41][(1)]

Водные и поверхностные формы	H_3AsO_3	Адсорбент >FeOH	Заряд поверхности	Свободный H^+	log *K*
H_3AsO_3	1	0	0	0	0
$>FeOH_2^+$	0	1	1	1	8,93
>FeOH	0	1	0	0	0
$>FeOH^-$	0	1	–1	–1	–7,29
$>FeH_2AsO_3$	1	1	0	0	5,4
H^+	0	0	0	1	0

(1) См. сноску к табл. 16.8.

На рис. 16.6а, б представлены результаты моделирования адсорбции арсената, арсенита и общего As (предполагается, что арсената больше, чем арсенита: 60% и 40%, соответственно) при разном содержании общего железа. Как и ожидалось, в обоих случаях расчетные кривые показывают более высокий процент адсорбции арсената, чем арсенита. Центральная кривая на обоих рисунках представляет адсорбцию общего As (сумма кривых адсорбции арсенита и арсената). Предположение, что в природной системе больше арсената, чем арсенита, сделано потому, что окружающая среда – окислительная.

Расчетная изотерма (MICROQL) адсорбции общего As очень близка к экспериментальной при pH 7 (рис. 16.7). Расчетную изотерму получили, объединив изотермы арсената и арсенита в предположении 60% арсената и 40% арсенита. При высокой концентрации обе кривые выполаживаются из-за насыщения доступных поверхностных участков.

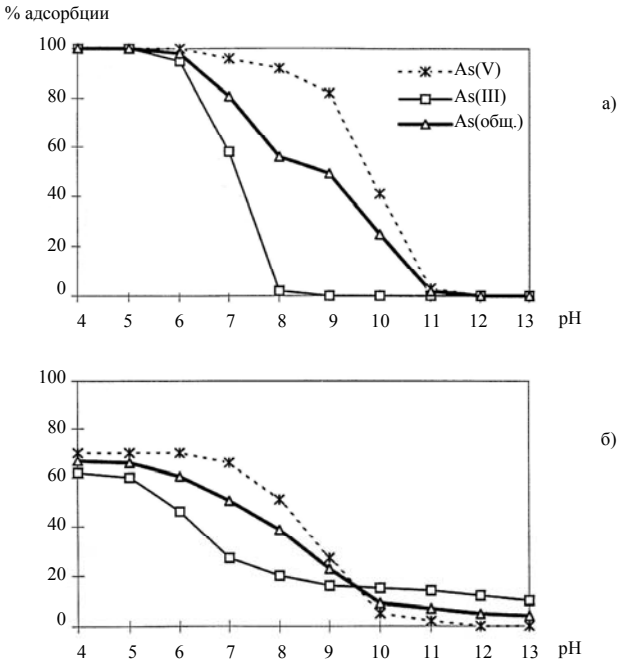

Рис. 16.6. Количество мышьяка (арсенат и арсенит), адсорбированного поверхностями гидроксидов железа, рассчитанное программой MICROQL [41]:

а) $[Fe_{общ.}]$ = 0,01 моль л$^{-1}$; б) $[Fe_{общ.}]$ = 0,001 моль л$^{-1}$. I = 0,1 моль л$^{-1}$, $[As_{общ.}]$ = 7,6 × 10^{-5} моль л$^{-1}$, [As(V)] = 4,6 моль л$^{-1}$, [As(III] = 3 × 10^{-5} моль л$^{-1}$. Центральная кривая – суммарная адсорбция арсенита и арсената.

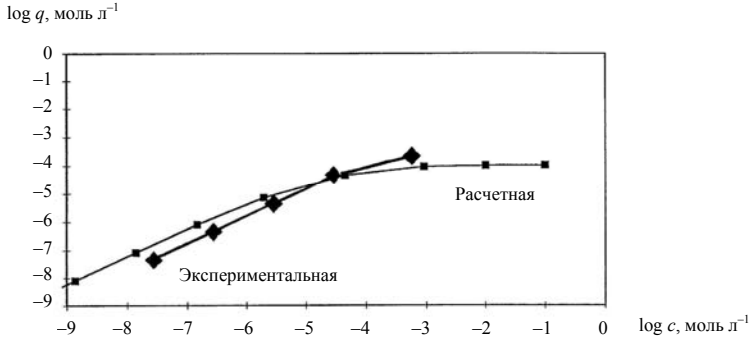

Рис. 16.7. Изотерма адсорбции общего As при pH 7 и 25°C [41]

Расчетная изотерма получена программой MICROQL.

Несмотря на минералогическую сложность отложений водоносного горизонта в районе SA-ET, экспериментальные результаты по адсорбции показывают, что основным адсорбентом в системе являются поверхности гидроксидов железа. Хотя весьма вероятно, что в водоносном горизонте с As взаимодействуют и поверхности других минералов. Гидроксиды железа – это природный регулятор выщелачивания As в подземные воды из материала рудных отходов в районе горных работ SA-ET [41].

На основе экспериментальных данных (рис. 16.7) рассчитали приблизительное значение коэффициента распределения для отложений водоносного горизонта: K_d = (содержание общего As на поверхности) / (концентрация общего As в растворе) ≈1,86. Оценки коэффициента замедления (R) [233] (см. формулу 15.3) и времени продвижения шлейфа As из района SA-ET к водоносным горизонтам Los Planes показаны в табл. 16.10. Наименьшие и наибольшие значения гидравлической проводимости (K) и пористости (ϕ), взятые для этого расчета, – это экстремальные значения для разрушенной вулканической породы и аллювиального материала. В расчете не учитывали изменение плотности при изменении пористости. На основе этого грубого расчета оценка для R располагалась между 50 и 70. Оценка времени продвижения шлейфа As из района SA-ET до области Los Planes составила от 700 и 5000 лет. Таким образом, отложения водоносного горизонта действуют как хороший природный регулятор загрязнения мышьяком.

Еще один пример моделирования представлен в рассмотренной выше работе D. L. Decker и др. [58] (см. раздел 6.3). Экспериментальные данные по сорбции мышьяка в отвалах золотосодержащих руд описаны с помощью двух моделей изотерм – модифицированного уравнения Ленгмюра и уравнения Сипса (Ленгмюра-Фрейндлиха), которые включают pH раствора сорбата как дополнительный параметр модели. Эти уравнения применены к данным по сорбции As(III) и As(V) для построения трехмерной

Таблица 16.10

Расчетное время продвижения шлейфа мышьяка от района горных работ SA-ET до водоносного горизонта Los Planes[1]

Район SA-ET, dh/ds = 0,02		ρ = 2,5 г см$^{-3}$		Долина, dh/ds = 0,01		ρ = 2 г см$^{-3}$		
K, м с$^{-1}$	ϕ, %	R	Время, лет	K, м с$^{-1}$	ϕ, %	R	Время, лет	Общее время, лет
10^{-8}	2	234	6 318 282	10^{-6}	15	26	501 094	6 819 376
10^{-6}	4	117	63 453	10^{-4}	25	16	5 140	68 594
10^{-4}	10	48	643	10^{-2}	40	10	53	696

[1] K – гидравлическая проводимость; dh/ds – градиент гидростатического напора; R – коэффициент замедления; ρ – объемная плотность отложений водоносного горизонта; ϕ = пористость [41].

поверхности изотермы. Методологию pH-зависимой изотермы можно легко включить в численные модели, предназначенные для оценки миграционного поведения As в полевом масштабе в непостоянно насыщенной среде [58].

17. ДАННЫЕ О КОЭФФИЦИЕНТЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ, K_D, МЫШЬЯКА

Ограниченность сведений о значениях K_d для мышьяка в почве препятствовала расчету справочных таблиц K_d мышьяка как функции важных геохимических параметров. Поскольку в диапазоне pH от 4 до 10 растворенный As(V) присутствует прежде всего в виде анионных водных форм, для расчетов максимальной степени миграции мышьяка за пределы рассматриваемого участка в качестве консервативной минимальной оценки предлагается значение K_d = 0 мл г$^{-1}$ [30].

17.1. Минералы

Множество экспериментальных исследований адсорбции As, описанных в литературе, чаще всего для чистых оксидов Fe и Al, позволило оценить значения K_d для ряда адсорбентов (табл. 17.1). Приведенные значения рассчитаны в основном для pH 7 и имеют большой диапазон, охватывающий приблизительно 6 порядков. При прочих равных условиях значения K_d в целом уменьшаются с ростом концентрации As, отражая некоторую нелинейность изотермы сорбции. При сходных условиях K_d обычно выше для As(V), чем для As(III), но не во всех случаях. Наибольшие значения соответствуют гидроксидам железа, что частично отражает их высокую адсорбционную способность. Высокие значения K_d также найдены для оксидов Mn, как для As(V), так и для As(III), хотя в ходе эксперимента бóльшая часть As(III), видимо, окисляется до As(V) посредством оксидов Mn(IV) [62, 178, 180]. Имеется потребность в большем количестве высококачественных данных относительно сорбции As(V) и As(III) при низких концентрациях As (1–100 мкг л$^{-1}$), включая эксперименты в присутствии конкурирующих анионов и с использованием твердых фаз водоносного горизонта, а не синтетических минералов.

Значения K_d, приводимые в работах по изучению адсорбции мышьяка чистыми фазами минералов и оксидов (табл. 17.2), не обязательно подходят для оценки подвижности и сорбции мышьяка в почвах и породах. Результаты показывают, что концентрации растворенного мышьяка могут определяться реакциями адсорбции / десорбции и соосаждения на этих минералах.

Таблица 17.1

Коэффициенты распределения (K_d) мышьяка между твердой фазой и раствором, рассчитанные по экспериментальным данным при или около pH 7 для ряда оксидов и глин [223]

Материал	Компоненты	K_d, л кг$^{-1}$	pH	Комментарии(1)	Ссылка
1	2	3	4	5	6
Глинозем (α-Al_2O_3)	As(III)	42	7	[As] = 37 мкг л$^{-1}$, I = 0,1 моль л$^{-1}$	[274] Fig. 2
Глинозем (α-Al_2O_3)	As(V)	760	7	[As] = 3,8 мкг л$^{-1}$, I = 0,1 моль л$^{-1}$	[273] Fig. 3
Глинозем (α-Al_2O_3)	As(V)	520	7	[As] = 1 200 мкг л$^{-1}$, I = 0,01 моль л$^{-1}$	[21] Fig. 2
Аморфный гидроксид алюминия	As(III)	230	7	[As] = 4 мкг л$^{-1}$	[144] Fig. 4
Гиббсит	As(V)	133	7	[As] = 16 мг л$^{-1}$	[106] Fig. 3a
Гиббсит	As(V)	32	7	[As] = 16 мг л$^{-1}$, [P] = 5,5 мг л$^{-1}$	[106] Fig. 3c + b
Гетит	As(V)	192	7	[As] = 4,9 мг л$^{-1}$, I = 0,1 моль л$^{-1}$	[106] Fig. 2
Гетит	As(V) + P	54	7	[As] = 66 мг л$^{-1}$, [P] = 74 мг л$^{-1}$, I = 0,1 моль л$^{-1}$	[106] Fig. 4
Гетит (природный)	As(III)	32	7	[As] = 40 мкг л$^{-1}$	[37] Fig. 2
Гетит (природный)	As(V)	1 800	7	[As] = 1,5 мкг л$^{-1}$	[37] Fig. 2
Гематит	As(V)	34	7	[As] = 48 мкг л$^{-1}$, I = 0,1 моль л$^{-1}$	[273] Fig. 3
Гематит (природный)	As(III)	21	7	[As] = 48 мкг л$^{-1}$	[37] Fig. 2
Гематит (природный)	As(V)	25	7	[As] = 45 мкг л$^{-1}$	[37] Fig. 2
HFO	As	7 000		[As] = 50 мкг л$^{-1}$	[247] Fig. 3
HFO	As(III)	120 000	7	[As] = 310 мкг л$^{-1}$, I = 0,1 моль л$^{-1}$	[237] Fig. 1a
HFO	As(III)	670 000	7	[As] = 27 мкг л$^{-1}$, I = 0,01 моль л$^{-1}$	[192] Fig. 1

Продолжение табл. 17.1

1	2	3	4	5	6
HFO	As(III)	7 340	7	[As] = 18 900 мкг л$^{-1}$, I = 0,01 моль л$^{-1}$	[192] Fig. 3
HFO	As(III)	520 000	7	[As] = 30 мкг л$^{-1}$, I = 0,01 моль л$^{-1}$; возможно частичное окисление в ходе эксперимента	[268] Fig. 1
HFO	As(III) + Si	13 000	7	[As] = 1 690 мкг л$^{-1}$, Si_T = 62 мг л$^{-1}$, I = 0,1 моль л$^{-1}$	[237] Fig. 1a
HFO	As(V)	> 1 000 000	7	[As] < 50 мкг л$^{-1}$, I = 0,1 моль л$^{-1}$	[237] Fig. 1b
HFO	As(V)	460 000	7	[As] = 32 мкг л$^{-1}$, I = 0,01 моль л$^{-1}$	[192] Fig. 5
HFO	As(V)	120 000	7	[As] = 160 мкг л$^{-1}$, I = 0,01 моль л$^{-1}$	[192] Fig. 5
HFO	As(V)	37 000	7	[As] = 850 мкг л$^{-1}$, I = 0,01 моль л$^{-1}$	[192] Fig. 5
HFO	As(V)	66 000	7	[As] = 19 500 мкг л$^{-1}$, I = 0,01 моль л$^{-1}$	[192] Fig. 7
HFO	As(V) + Si	8 100	7	[As] = 2 130 мкг л$^{-1}$, $Si_{общ.}$ = 62 мг л$^{-1}$, I = 0,1 моль л$^{-1}$	[237] Fig. 1b
HFO (гранулированный)	As(V)	2 100 000	6	[As] = 50 мкг л$^{-1}$	[63] Fig. 1
Песок, покрытый оксидом железа	Состояние оксида не определено	600	?	[As] = 50 мкг л$^{-1}$	[247] Fig. 2
Лепидокрокит (природный)	As(III)	35	7	[As] = 39 мкг л$^{-1}$	[37] Fig. 2
Лепидокрокит (природный)	As(V)	1 000	7	[As] = 2,7 мкг л$^{-1}$	[37] Fig. 2
Бернессит (δ-MnO_2)	«As(III)»	46 000	7	[As] = 75 мкг л$^{-1}$, I = 0,01 моль л$^{-1}$; As(III) возможно полностью окислен в ходе эксперимента	[62] Fig. 1

Окончание табл. 17.1

1	2	3	4	5	6
Бернессит (δ-MnO_2)	As(V)	57 500	7	[As] = 75 мкг $л^{-1}$, I = 0,01 моль $л^{-1}$	[62] Fig. 1
Кварц	As(V)	2	7	[As] = 71 мкг $л^{-1}$, I = 0,1 моль $л^{-1}$	[273] Fig. 3
Иллит	As(III)	98	7	[As] = 9 мкг $л^{-1}$	[144] Fig. 4
Каолинит	As(III)	19	7	[As] = 20 мкг $л^{-1}$	[144] Fig. 4
Каолинит	As(V)	760	7	[As] = 3,8 мкг $л^{-1}$, I = 0,1 моль $л^{-1}$	[273] Fig. 3
Бентонит	As(III)	30	7	[As] = 17 мкг $л^{-1}$	[144] Fig. 4

(1) [As] – конечная концентрация As, I – ионная сила.

Таблица 17.2

Исследования адсорбции мышьяка чистыми минералами и оксидами [30]

Минерал / оксид	Ссылки
Глинозем (активированный)	[95]
Гидроксид алюминия (аморфный)	[143] As(III), [21]
Боксит (активированный)	[95]
Биотит (покрытый гидроксиалюминием)	[112]
Корунд	[97] As(V)
Эттрингит	[166] As(V)
Ферригидрит	[114] As(V) и As(III), [199] As(V) и As(III), [80] As(III), [263] As(V), [53] As(V)
Гиббсит	[127]
Гетит	[176] As(V), [145] As(III), [235] As(III), [70] As(V)
Гидроксид железа	[268] As(V) и As(III), [111]
Иллит	[143] As(III)
Гидроксид железа (аморфный)	[32], [33], [192] As(V) и As(III)
Каолинит	[134] As(V) и As(III), [239] As(V), [143] As(III), [77] As(V) и As(III)
Монтмориллонит	[143] As(III), [77] As(V) и As(III)
Мусковит (покрытый гидроксиалюминием)	[112]
Кремнезем (аморфный)	[239] As(V)

В центре большинства указанных исследований, особенно для гидроксидов железа типа ферригидрита, было прежде всего понимание механизмов адсорбции As(III) и As(V).

17.2. Почвы и породы

В [144] оценили значения K_d для трех калифорнийских почв с низкими фоновыми уровнями мышьяка (~50 мкг л$^{-1}$, pH 5,7–7,1). Для As(III) значения K_d изменялись в диапазоне 5–52 л кг$^{-1}$, для As(V) – 10–80 л кг$^{-1}$. Для 20 почв Нидерландов с повышенными уровнями тяжелых металлов получены полевые коэффициенты распределения As в диапазоне 90–20 412 л кг$^{-1}$ [116].

Значения K_d, рассчитанные для профилей отложений шельфа р. Амазонки, находятся приблизительно в диапазоне 11–5000 л кг$^{-1}$ [234]. Для лессовых отложений из La Pampa (Аргентина), несущих подземные воды с высоким содержанием As, получено низкое значение K_d, примерно 1 л кг$^{-1}$. Содержание мышьяка в этих отложениях составляло 3–18 мг кг$^{-1}$ [223].

Расчеты параметров сорбции в осадочных породах, основанные на модели двойного диффузионного слоя и базе данных для оксидов железа, указали на высокую изменчивость K_d в зависимости от: 1) содержания в отложениях оксидов железа (и другого активного оксида), 2) соотношения форм мышьяка, 3) концентрации As, pH и концентрации конкурентов типа фосфата. Полученные в этих расчетах значения K_d As(V) для отложений из Бангладеш располагаются приблизительно от 1 л кг$^{-1}$ в условиях «высокий P – низкое Fe» до более 200 л кг$^{-1}$ в условиях «низкий P – высокое Fe». Для сорбции As(III) выведены в общем подобные значения при сопоставимых условиях – рассчитано присутствие высоких концентраций фосфата так, чтобы сильно уменьшить сорбцию As(V), но не As(III). Совместные изучения химии отложений и подземных вод в пьезометрах (глубина 10–50 м) на трех участках с высокой концентрацией As в подземных водах Бангладеш дали низкие значения K_d для общего As, около 2–6 л кг$^{-1}$ [223]. Значения K_d, полученные в полевых исследованиях в областях, где подземные воды богаты As, в целом позволяют предположить, что по какой-то причине за высокие концентрации растворенного As ответственны именно низкие значения K_d, а не высокое абсолютное содержание As в отложениях.

Во многих случаях значения K_d в природных отложениях намного ниже приведенных в табл. 17.1. Это может отражать или различия между природными Fe-оксидами из отложений и синтетическим HFO, использованным в большинстве лабораторных исследований, или другие факторы, например, присутствие в природных отложениях конкурирующих ионов [223].

На природных и загрязненных системах проведено несколько полевых исследований, позволивших непосредственно определить значения K_d для сорбции As. При изучении миграции As в сильно загрязненных *глинистых и песчаных* почвах вблизи старого завода по производству As-гербицидов в Хьюстоне (Техас) проводились эксперименты в колонке, чтобы оценить «кажущиеся» значения K_d [125, 126], которые для песчаных почв составили от 0,26 л кг$^{-1}$ после одного порового объема до 3,3 л кг$^{-1}$ после 6 поровых объемов. Эти значения мало различались для глинистых материалов. Общие концентрации As были очень высоки: подземные воды были сильно загрязнены As (408–464 мг л$^{-1}$), главным образом в форме метилированных соединений. Отложения содержали неорганический As в количестве только нескольких миллиграммов в килограмме.

В [147] исследовали влияние высокого pH на подвижность мышьяка в неглубоком *песчаном* водоносном горизонте на участке Суперфонда в заливе Commencement в Tacoma, WA. Шлейф подземных вод, загрязнен-

ных мышьяком с химического завода, характеризовался высоким pH и высокими концентрациями кремния. Значения K_d (табл. 17.3), рассчитанные по анализам на мышьяк керна отложений и образцов поровых вод (т. е. значений K_d *in situ*) на этом участке, уменьшались по крайней мере на порядок при увеличении pH от 8,5 до 11.

При ограниченной возможности получения значений K_d As(V) в почвах и породах возможно использование геохимических моделей [27] для оценки массы адсорбированного As(V) [139]. На изучавшемся участке важным минералом в составе почв был гидроксид железа (HFO). Авторы [139] приняли, что HFO являлся в этих почвах доминирующим адсорбентом для As(V), и использовали обобщенную модель поверхностного комплексообразования с двойным слоем (GTLM). Параметры поверхностного комплексообразования As(III)–HFO для расчета массы адсорбированного As(V) взяли в [64]. На основе содержания HFO в почве далее можно рассчитать значения K_d по результатам моделирования.

Однако при расчетах коэффициента распределения для конкретного участка с использованием опубликованных данных (справочных, литературных, компьютерных баз данных) следует использовать значения, определенные при характерных для этого участка условиях.

Таблица 17.3

Значения K_d мышьяка, полученные на основе анализов загрязненного мышьяком водоносного горизонта на участке Суперфонда [30]

Керн	Глубина, м	pH поровых вод	K_d, мл г$^{-1}$	Керн	Глубина, м	pH поровых вод	K_d, мл г$^{-1}$
S	6,2	8,48	0,92	T	6,4	9,94	6,46
	6,4	8,39	1,44		6,5	10,1	3,91
	6,5	8,42	1,76		6,7	9,89	1,97
	6,7	8,37	2,14		7,0	10,0	0,44
	6,8	8,30	2,63		7,2	10,4	0,42
	7,0	8,41	1,57		7,3	10,6	0,21
	7,1	8,39	1,80		7,5	10,8	0,14
	7,3	9,73	0,31		7,7	10,8	0,69
	7,9	10,4	0,19		7,8	11,0	0,19
	8,0	10,5	0,12		8,0	10,8	0,28

17.3. Компиляции

В работе [31] представлена модель, разработанная для оценки порядка величины констант инфильтрации для растворенных веществ в сельскохозяйственных почвах. Как часть исследований авторы рассмотрели и определили обобщенные значения по умолчанию для входных параметров, в частности для K_d. На основе распределения, полученного для значений K_d цезия и стронция в диапазоне pH 4,5–9,0, в этой компиляции приняли логнормальное распределение для значений K_d всех других элементов. Используя данные [77] по адсорбции *глинами* мышьяка из *свалочного фильтрата*, авторы [31] приняли в своей модели значения K_d мышьяка по умолчанию: 6,7 мл г$^{-1}$ для As(V) на основе 37 значений K_d от 1,9 до 18 мл г$^{-1}$ и 3,3 мл г$^{-1}$ для As(III) на основе 19 значений K_d от 1,0 до 8,3 мл г$^{-1}$. В другой работе тех же авторов [246] представлено значение по умолчанию K_d As = 200 мл г$^{-1}$ для программы TERRA расчета миграции радионуклидов.

Авторы [138] компилировали значения геохимических параметров, необходимых для экологической оценки *участков депонирования отходов* на предприятии Министерства энергетики США Savannah River, SC. Приведены значения K_d некоторых металлов и радионуклидных загрязнителей на основе данных из нескольких публикаций. Для мышьяка представлено значение K_d = 3,2 мл г$^{-1}$ и диапазон 1–10 мл г$^{-1}$. Авторы обращают внимание, что рекомендованные значения специфичны для участка предприятия Savannah River и должны быть тщательно пересмотрены и оценены перед использованием в расчетах для других участков.

В [17] представлены медианы и диапазоны значений K_d мышьяка для *различных природных сред* (табл. 17.4). Разброс этих данных – до четырех порядков – делает их практически бесполезными.

Последние компиляции не учитывают различий между окислительными состояниями мышьяка или не рассматривают другие важные факторы, которые вносят вклад в изменчивость сорбции, например pH. Кроме того, в случаях, когда представлены очень большие значения K_d, возможно, что оригинальное определение K_d могло включать осажденные компоненты.

Таблица 17.4

Коэффициенты распределения (log K_d, л кг$^{-1}$) по литературным данным [17]

Характеристика выборки	Почва	Суспендированный материал	Отложения
Медиана	3,4	4,0	2,5
Диапазон	0,3–4,3	2,0–6,0	1,6–4,3
Число значений	22	25	18

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В последние годы значительное число исследований было посвящено характеристике распространения и состава форм мышьяка в проблемных регионах всего мира и изучению процессов, определяющих подвижность мышьяка в водоносных горизонтах.

Мышьяк повсеместно распространен в земной коре с наибольшим содержанием в морских глинистых отложениях, магматических сульфидах и железных рудах, где он встречается в виде арсенопирита (FeAsS), реальгара (AsS или As_2S_2) и аурипигмента (As_2S_3). Окислительное выветривание и растворение As-содержащих минералов формирует растворенные неорганические соединения As(III) и As(V), которые мигрируют в поверхностные или подземные воды и могут адсорбироваться частицами отложений и почвы.

Хотя концентрация мышьяка в незагрязненной почве обычно меньше 6 мг $кг^{-1}$, антропогенные источники As, например, содержащие мышьяк пестициды, удобрения, шахтные воды, отходы металлургический предприятий и сельскохозяйственные дренажные воды в некоторых аридных регионах могут существенно повышать уровни As в почве и водной среде [143].

Более высокие концентрации As чаще находят в подземных водах, чем в поверхностных источниках питьевой воды; поэтому акцент в настоящей работе делается на геохимические процессы, которые влияют на миграцию As в подземных водах. Однако многие из рассмотренных процессов также происходят в поверхностных водах и в зоне аэрации [230]. На распределение As между водной и твердыми фазами влияют процессы осаждения / растворения минералов, адсорбции / десорбции, окисления / восстановления и биологические трансформации.

Адсорбция – преобладающий механизм, определяющий миграцию мышьяка во многих системах подземных вод. Гидроксиды железа, алюминия и марганца и глинистые минералы обычно ассоциируют с водовмещающими породами и считаются значимыми адсорбентами мышьяка. На степень адсорбции мышьяка влияет химия водной фазы, включая pH, формы мышьяка, присутствие и концентрации конкурирующих ионов.

Распределение между растворенными формами As(III) и As(V) зависит от окислительно-восстановительного потенциала. При окислительных условиях преобладающая разновидность – это As(V), который присутствует

в виде депротонированных оксианионов мышьяковой кислоты – $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ и AsO_4^{3-}. При умеренно восстановительных условиях (Eh > +100 мВ) термодинамически устойчив As(III), который присутствует в виде мышьяковистой кислоты – $H_3AsO_3^0$, $H_2AsO_3^-$ и $HAsO_3^{2-}$. Признано, что As(III) более распространен в подземных водах, чем считалось ранее [124]; это вызывает беспокойство, поскольку он более токсичен, чем As(V). Кроме того, при pH большинства природных вод As(III) представлен нейтральной, незаряженной молекулой ($H_3AsO_3^0$, pK_a = 9,2) [124] и более подвижен, поскольку на поверхностях большинства минералов адсорбируется слабее, чем отрицательно заряженные оксианионы AsO_4^{3-}. Скорости окисления арсенита pH-зависимы, наиболее медленно реакция протекает в кислых условиях [19, 65]. В сильно восстановительных средах могут встречаться растворенные разновидности As–S, хотя осаждение As-сульфидных минералов ограничивает концентрации растворенных As в условиях, где концентрации сульфида высоки.

Результаты исследований сорбции мышьяка отдельными минеральными фазами показывают, что концентрации растворенных As(V) и As(III) определяются адсорбцией на оксидах железа, алюминия и глинах. Адсорбция мышьяка демонстрирует заметную pH-зависимость. При кислых значениях pH адсорбция As(V) высока и не зависит от pH. При изменении pH от 3 до 7 процент адсорбции As(V) немного снижается от ≈95 до 85%. При увеличения pH от 7 до 10 процент адсорбции As(V) снижется резко, уменьшаясь приблизительно до 40–50% между pH 9 и 10. Это поведение типично для адсорбции аниона на непостоянно заряженной поверхности и обусловлено pH-зависимым поверхностным зарядом и составом водных форм As(V). При более низких значениях pH (< 7) As(V) присутствует преимущественно как анион в форме $H_2AsO_4^-$ и притягивается к положительно заряженным поверхностям (например, Fe-оксидам). При высоких значениях pH (> 7) As(V) представлен анионом $HAsO_4^{2-}$, а Fe-оксидные поверхности становятся все более и более отрицательно заряженными. Отталкивание отрицательных зарядов между частицей почвы и ионом As(V) помогает объяснить уменьшение адсорбции As(V) с повышением pH. Эти результаты подтверждают, что pH оказывает очень сильное влияние на миграцию мышьяка, с уменьшением коэффициентов распределения почти на порядок при изменении pH приблизительно от 7 до 9 [147].

pH-зависимая адсорбция As(III) отличается от As(V): при более низких значениях pH адсорбируется больше As(V). Однако, когда pH превышает значения ≈6,5, адсорбция As(III) становится больше, чем As(V) [132]. Преобладающей разновидностью As(III) в растворе при значениях pH ниже 9,2 является нейтральная $H_3AsO_3^0$. При более высоких значениях pH $H_3AsO_3^0$ скорее способна отдать протон поверхностной OH-группе с образованием OH_2^+, чем отрицательно заряженной разновидности As(V).

Помимо pH на адсорбцию As(V) также влияет присутствие других ионов. Один из наиболее значимых – ион фосфата PO_4^{3-} , который способен

эффективно конкурировать с AsO_4^{3-} за адсорбционные участки и значительно уменьшать его адсорбцию. Для изученных параметров влияние на подвижность и выщелачивание As увеличивалось в порядке pH < скорость поровых вод < PO_4. Эти результаты иллюстрируют сложные гидрогеохимические факторы (например, зависимость адсорбции от pH и скорости), которые необходимо учитывать при моделировании миграции As в подповерхностной среде. Фосфат часто входит в состав удобрений в сельскохозяйственных районах, где мышьяк применяют в качестве пестицидов или гербицидов. В удобренных фосфатом почвах отмечается увеличенная подвижность мышьяка по сравнению с неудобренными, что играет потенциально важную роль в миграции As(V) [158].

Присутствие карбоната, силиката и других анионов также в различной степени ослабляет адсорбцию мышьяка [230]. Влияние водных комплексов и химии твердой фазы на адсорбцию мышьяка лучше всего моделируется с помощью модели поверхностного комплексообразования. Объединение таких моделей с программами гидравлической миграции растворенного вещества обеспечивает мощный метод для прогнозирования пространственного и временного распределения мышьяка в подземных водах.

На подвижность мышьяка в почвах может влиять присутствие микроорганизмов. Отмечено, что железо-редуцирующие бактерии вызывают выщелачивание мышьяка из почв вследствие восстановительного растворения адсорбентов – гидроксидов железа. Кроме того, восстановлению As(V) могут способствовать сульфат-редуцирующие бактерии, вырабатывая сульфид водорода. Реакции с участием микроорганизмов могут вызывать осаждение и растворение минералов и таким образом влиять на подвижность загрязнителей в водной среде.

Множество экспериментальных исследований адсорбции As, чаще всего для чистых оксидов Fe и Al, позволило оценить значения K_d для ряда адсорбентов. Приведенные значения имеют большой диапазон, охватывающий приблизительно 6 порядков. При прочих равных условиях значения K_d в целом уменьшаются с ростом концентрации As, отражая некоторую нелинейность изотермы сорбции. При сходных условиях K_d часто выше для As(V), чем для As(III), но не во всех случаях. На участках, находящихся под влиянием горно-обогатительных предприятий, получены чрезвычайно высокие значения K_d (тысячи мл $г^{-1}$) для сорбции мышьяка отложениями. Величина K_d в отложениях коррелировала с Eh [46].

Богатые As подземные воды в молодых осадочных водоносных горизонтах встречаются в ответ на формирование специфических геохимических условий, среди которых наиболее важно развитие либо сильно восстановительных, либо аэробных условий с высоким pH. Хотя эти два случая геохимически весьма различны, каждый из них способствует подвижности As, отчасти посредством уменьшения способности оксидов металлов адсорбировать As при таких условиях. Недостаточное промывание подземными водами водоносного горизонта может также быть факто-

ром поддержания высоких концентраций As. Низменные осадочные бассейны и равнины дельт – типичные области медленного движения подземных вод.

Таким образом, несмотря на минералогическую сложность почв и горных пород, изучение адсорбции мышьяка показывает, что основным адсорбентом в системе являются поверхности гидроксидов железа, хотя весьма вероятно, что в природном материале с мышьяком взаимодействуют и поверхности других минералов. Гидроксиды железа – это природный регулятор миграции As в подземной гидросфере.

ЛИТЕРАТУРА

1. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Ч. Джайлс, Б. Инграм, Дж. Клюни [и др.] ; ред. Г. Парфит, К. Рочестер : пер. с англ. – М. : Мир, 1986. – 488 с.
2. Водяницкий, Ю. Н. Хром и мышьяк в загрязненных почвах (обзор литературы) // Почвоведение. – 2009. – № 5. – С. 551–559.
3. Зельдович, Я. Б. К теории изотермы адсорбции Фрейндлиха // Зельдович, Я. Б. Избранные труды. Химическая физика и гидродинамика. – М. : Наука, 1984. – С. 54–65.
4. Крайнов, С. Р. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты / С. Р. Крайнов, Б. Н. Рыженко, В. М. Швец. – М. : Наука, 2004. – 677 с.
5. Мотузова, Г. В. Фракционирование почвенных соединений мышьяка / Г. В. Мотузова, Р. С. Аптикаев, Е. А. Карпова // Почвоведение. – 2006. – № 4. – С. 432–442.
6. Печенюк, С. И. Сорбция анионов на оксигидроксидах металлов (обзор) // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 8, № 3. – С. 380–429.
7. Пузанов, А. В. Мышьяк в системе почвы–природные воды–растения Алтая / А. В. Пузанов, С. В. Бабошкина // Почвоведение. – 2009. – № 9. – С. 1073–1082.
8. Рыженко, Б. Н. Модель формирования загрязнения подземных вод мышьяком. 2. Влияние сорбции / Б. Н. Рыженко, Е. В. Черкасова, О. А. Лиманцева // Геохимия. – 2009. – № 10. – С. 1041–1049.
9. Химическая энциклопедия. Т. 3. – М. : Сов. энцикл., 1988. – С. 304–318.
10. Wang, Y. Модель формирования загрязнения подземных вод мышьяком. 1. Провинция Датун (Китай) / Y. Wang, T. Ma, Б. Н. Рыженко, О. А. Лиманцева, Е. В. Черкасова // Геохимия. – 2009. – № 7. – С. 757–768.
11. Acharyya, S. K. Comment on: «Mobility of arsenic in West Bengal aquifers conducting low and high groundwater arsenic. Part I: Comparative hydrochemical and hydrogeological characteristics» by Bibhash Nath, Doris Stüben, Sukumar Basu Mallik, Debashis Chatterjee, Laurent Charlet // Appl. Geochem. – 2009. – Vol. 24, N 1. – P. 184–185.
12. Aggett, J. Detailed model for the mobility of arsenic in lacustrine sediments based on measurements in Lake Ohakuri / J. Aggett, G. A. O'Brien // Environ. Sci. & Technol. – 1985. – Vol. 19, N 3. – P. 231–238.
13. Aggett, J. Insight into the mechanism of accumulation of arsenate and phosphate in hydro lake sediments by measuring the rate of dissolution with ethylenediaminetetraacetic acid / J. Aggett, L. S. Roberts // Environ. Sci. & Technol. – 1986. – Vol. 20, N 2. – P. 183–186.
14. Aggett, J. The extent of formation of arsenic(III) in sediment interstitial waters and its release to hypolimnetic waters in Lake Ohakuri / J. Aggett, M. R. Kriegman // Water Research. – 1988. – Vol. 22, N 4. – P. 407–411.

15. Ahmann, D. Microbial mobilization of arsenic from sediments of the Aberjona watershed / D. Ahmann, L. R. Krumholz, H. F. Hemond, D. R. Lovley, F. M. M. Morel // Environ. Sci. & Technol. – 1997. – Vol. 31, N 10. – P. 2923–2930.
16. Allison, J. D. MINTEQA2/PRODEFA2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: Version 3.0 User's Manual, Version 3.11 Databases / J. D. Allison, D. S. Brown, K. J. Novo-Gradac ; U.S. EPA. – Athens, GA, 1991. – по [41, 203].
17. Allison, J. D. Partition Coefficients for Metals in Surface Water, Soil, and Waste / J. D. Allison, T. L. Allison // EPA/600/R-05/074. – Washington, DC, 2005. – 93 p. – URL: http://www.epa.gov/athens/publications/reports/Ambrose600R05074PartitionCoefficients.pdf
18. Alvarez-Benedi, J. Adsorption–desorption of arsenate in three Spanish soils / J. Alvarez-Benedi, S. Bolado, I. Cancillo, C. Calvo, D. Garcia-Sinovas // Vadose Zone J. – 2005. – Vol. 4, N 2. – P. 282–290.
19. Amirbahman, A. Kinetics of sorption and abiotic oxidation of arsenic(III) by aquifer materials / A. Amirbahman, D. B. Kent, G. P. Curtis, J. A. Davis // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2006. – Vol. 70, N 3. – P. 533–547.
20. Anawar, H. M. Mobilization of arsenic from subsurface sediments by effect of bicarbonate ions in groundwater / H. M. Anawar, J. Akai, H. Sakugawa // Chemosphere. – 2004. – Vol. 54, N 6. – P. 753–762.
21. Anderson, M. A. Arsenate adsorption on amorphous aluminum hydroxide / M. A. Anderson, J. F. Ferguson, J. Gavis // J. of Colloid & Interface Sci. – 1976. – Vol. 54, N 3. – P. 391–399.
22. Anderson, M. A. The adsorption of protolyzable anions on hydrous oxides at the isoelectric pH / M. A. Anderson, D. T. Malotky // J. of Colloid & Interface Sci. – 1979. – Vol. 72, N 3. – P. 413–427.
23. Anderson, M. A. Influence of aggregation on the uptake kinetics of phosphate by goethite / M. A. Anderson, M. I. Tejedor-Tejedor, R. R. Stanforth // Environ. Sci. & Technol. – 1985. – Vol. 19, N 7. – P. 632–637.
24. Appelo, C. A. J. Modeling in situ iron removal from groundwater with trace elements such as As / C. A. J. Appelo, W. W. J. M. de Vet // Arsenic in Ground Water / ed. A. H. Welch, K. G. Stollenwerk. – Dordrecht, The Netherlands : Kluwer Academic Publishers, 2003. – Chap. 14. – P. 381–402.
25. Appelo, C. A. J. Geochemistry, Groundwater and Pollution, 2nd edn. / C. A. J. Appelo, D. Postma. – Leiden : Balkema, 2005. – 650 p. – по [26].
26. Appelo, C. A. J. Geochemical experimentation and modelling are tools for understanding the origin of arsenic in groundwater in Bangladesh and elsewhere // Arsenic in Groundwater: A World Problem: Seminar Utrecht 29 November 2006 / ed. T. Appelo. – Netherlands National Committee of the IAH, 2008. – P. 33–50. – URL: http://www.igrac.net/dynamics/modules/SFIL0100/view.php?fil_Id=107
27. Application of Chemical Reaction Codes // Understanding Variation in Partition Coefficient, K_d. Values. Vol. I. K_d Model, Measurement Methods, and Application of Chemical Reaction Code: EPA 402-R-99-004A / US EPA, US DOE. – Washington, DC, 1999. – P. 5.1–5.51. – URL: http://www.epa.gov/radiation/docs/kdreport/vol1/402-r-99-004a_ch5.pdf
28. Arai, Y. X-ray absorption spectroscopic investigation of arsenate and arsenate adsorption at the aluminum oxide-water interface / Y. Arai, E. J. Elzinga, D. L. Sparks // J. of Colloid & Interface Sci. – 2001. – Vol. 235, N 1. – P. 80–88.

29. Arai, Y. Residence time effects on arsenate surface speciation at the aluminum oxide-water interface / Y. Arai, D. L. Sparks // Soil Sci. – 2002. – Vol. 167, N 5. – P. 303–314.
30. Arsenic Geochemistry and K_d Values // Understanding Variation in Partition Coefficient, K_d Values. Vol. III. Review of Geochemistry and Available K_d Values for Americium, Arsenic, Curium, Iodine, Neptunium, Radium, and Technetium: EPA 402-R-99-004C / US EPA, US DOE. – Washington, DC, 2004. – P. 5.14–5.23. – URL: http://www.epa.gov/radiation/docs/kdreport/vol3/402-r-04-002c.pdf
31. Baes, C. F., III. A proposal for estimation of soil leaching and leaching constants for use in assessment models / C. F. Baes, III, R. D. Sharp // J. of Environ. Quality. – 1983. – Vol. 12, N 1. – P. 17–28.
32. Belzile, N. Interactions between arsenic and iron oxyhydroxides in lacustrine sediments / N. Belzile, A. Tessier // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1990. – Vol. 54, N 1. – P. 103–109.
33. Benjamin, M. M. Effects of strong binding of anionic adsorbates on adsorption of trace metals on amorphous iron oxyhydroxide / M. M. Benjamin, N. S. Bloom // Adsorption from Aqueous Solutions / ed. P. H. Tenari. – N. Y. : Plenum Press, 1981. – P. 41–60. – по [30].
34. Bethke, C. M. How the K_d approach under mines groundwater cleanup / C. M. Bethke, P. V. Brady // Ground Water. – 2000. – Vol. 38, N 3. – P. 435–443.
35. Bigham, J. M. A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters / J. M. Bigham, U. Schwertmann, L. Carlson, E. Murad // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1990. – Vol. 54, N 10. – P. 2743–2758.
36. Bostick, B. C. Arsenite sorption on troilite (FeS) and pyrite (FeS_2) / B. C. Bostick, S. Fendorf // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2003. – Vol. 67, N 5. – P. 909–921.
37. Bowell, R. J. Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils // Applied Geochemistry. – 1994. – Vol. 9, N 3. – P. 279–286.
38. Brannon, J. M. Fixation, transformation, and mobilization of arsenic in sediments / J. M. Brannon, W. H. Patrick, Jr. // Environ. Sci. & Technol. – 1987. – Vol. 21, N 5. – P. 450–459.
39. Brusseau, M. L. Impact of chemical and biochemical reactions on transport of environmental pollutants in porous media // P. M. Huang et al. (ed.) Soil Chemistry and Ecosystem Health / SSSA Spec. Publ. 52. – Madison, WI : SSSA, 1998. – P. 173–189. – по [270].
40. Carignan, R. Trace metal deposition and mobility in the sediments of two lakes near Sudbury, Ontario / R. Carignan, J. O. Nriagu // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1985. – Vol. 49, N 8. – P. 1753–1764.
41. Carrillo, A. Adsorption of arsenic by natural aquifer material in the San Antonio-El Triunfo mining area, Baja California, Mexico / A. Carrillo, J. I. Drever // Environ. Geology. – 1998. – Vol. 35, N 4. – P. 251–257.
42. Chen, S. L. Arsenic species in groundwaters of the Blackfoot disease area, Taiwan / S. L. Chen, S. R. Dzeng, M. H. Yang, K. H. Chlu, G. M. Shleh, C. M. Wai // Environ. Sci. & Technol. – 1994. – Vol. 28, N 5. – P. 877–881.
43. Cherry, J. A. Arsenic species as an indicator of redox conditions in ground water / J. A. Cherry, D. E. Shaikh, D. E. Tallman, R. V. Nicholson // J. of Hydrology. – 1979. – Vol. 43, N 1–4. – P. 373–392.
44. Chiu, V. Q. Arsenic adsorption and oxidation at manganite surfaces: 1. Method for simultaneous determination of adsorbed and dissolved arsenic species / V. Q. Chiu, J. G. Hering // Environ. Sci. & Technol. – 2000. – Vol. 34, N 10. – P. 2029–2034.

45. Cornell, R. M. Effect of silicate species on the transformation of ferrihydrite into goethite and hematite in alkaline media / R. M. Cornell, R. Giovanoli, P. W. Schnidler // Clays & Clay Minerals. – 1987. – Vol. 35, N 1. – P. 21–28.
46. Cornett, J. Arsenic transport between water and sediments / J. Cornett, L. Chant, B. Risto // Hydrobiologia. – 1992. – Vol. 235/236, N 1. – P. 533–544.
47. Cox, C. D. Surface complexation of methylated arsenates by hydrous oxides / C. D. Cox, M. M. Ghosh // Water Research. – 1994. – Vol. 28, N 5. – P. 1181–1188.
48. Cullen, W. R. Arsenic speciation in the environment / W. R. Cullen, K. J. Reimer // Chemical Rev. – 1989. – Vol. 89, N 4. – P. 713–764.
49. Cummings, D. E. Arsenic mobilization by the dissimilatory Fe(III)-reducing bacterium *Shewanella alga* BrY / D. E. Cummings, F. Caccavo, Jr., S. Fendorf, R. F. Rosenzweig // Environ. Sci. & Technol. – 1999. – Vol. 33, N 5. – P. 723–729.
50. Darland, J. E. Effects of pH and phosphate competition on the transport of arsenate / J. E. Darland, W. P. Inskeep // J. of Environ. Quality. – 1997 – Vol. 26, N 4. – P. 1133–1139.
51. Darland, J. E. Effects of pore water velocity on the transport of arsenate / J. E. Darland, W. P. Inskeep // Environ. Sci. & Technol. – 1997 – Vol. 31, N 3. – P. 704–709.
52. Davis, C. C. Implications of aqueous silica sorption to iron hydroxide: Mobilization of iron colloids and interference with sorption of arsenate and humic substances / C. C. Davis, W. R. Knocke, M. Edwards // Environ. Sci. & Technol. – 2001. – Vol. 35, N 15. – P. 3158–3162.
53. Davis, J. A. Sorption and coprecipitation of arsenate by ferrihydrite / J. A. Davis, C. C. Fuller, B. A. Rea, R. G. Claypool-Frey // Water–Rock Interaction. WRI-6: Proceedings of the 6th International Symposium on Water–Rock Interaction, Malvern, 3–8 August 1989 / D.L. Miles (ed.). – Rotterdam, Holland : A.A. Balkema, 1989. – P. 187–189. – по [30].
54. Davis, J. A. Surface complexation modeling in aqueous geochemistry / J. A. Davis, D. B. Kent // M. F. Hochella, A. F. White, eds., Mineral-Water Interface Geochemistry. – Washington, DC: Mineralogical Society of America, 1990. – P. 177–248. – по [80, 230].
55. De Brouwere, K. Soil properties affecting solid–liquid distribution of As(V) in soils / K. De Brouwere, E. Smolders, R. Merckx // European J. of Soil Sci. – 2004. – Vol. 55, N 1. – P. 165–173.
56. De Groot, A. C. Heavy Metals in Dutch Field Soils: an Experimental and Theoretical Study on Equilibrium Partitioning: Report № 607220 001 / A. C. De Groot, W. J. G. M. Peijnenburg, M. A. G. T. van den Hoop, R. Ritsema, R. P. M. van Veen; National Institute of Public Health and the Environment (RIVM). – Bilthoven, The Netherlands, 1998. – по [55].
57. De Vitre, R. Speciation and adsorption of arsenic on diagenetic iron oxyhydroxides / R. De Vitre, N. Belzile, A. Tessier // Limnology & Oceanograpy. – 1991. – Vol. 36, N 7. – P. 1480–1485.
58. Decker, D. L. Arsenate and arsenite sorption on carbonate hosted precious metals ore / D. L. Decker, C. Papelis, S. W. Tyler, M. J. Logsdon, J. Simunek // Vadose Zone J. – 2006. – Vol. 5, N 1. – P. 419–429.
59. Di Toro, D. M. Effects of nonreversibility, particle concentration, and ionic strength on heavy metal sorption / D. M. Di Toro, J. D. Mahony, P. R. Kirchgraber, A. L. O'Byrne, L. R. Pasquale, D. C. Piccirilli // Environ. Sci. & Technol. – 1986. – Vol. 20, N 1. – P. 55–61.

60. Diamond, M. L. A model of the exchange of inorganic chemicals between water and sediments / M. L. Diamond, D. Mackay, R. J. Cornett & L. A. Chant // Environ. Sci. & Technol. – 1990. – Vol. 24, N 5. – P. 713–721.
61. Dove, P. M. The solubility and stability of scorodite, $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$ / P. M. Dove, J. D. Rimstidt // American Mineralogist. – 1985. – Vol. 70, N 7–8. – P. 838–844.
62. Driehaus, W. Oxidation of arsenate(III) with manganese oxides in water-treatment / W. Driehaus, R. Seith, M. Jekel // Water Research. – 1995. – Vol. 29, N 1. – P. 297–305.
63. Driehaus, W. Granular ferric hydroxide – a new adsorbent for the removal of arsenic from natural water / W. Driehaus, M. Jekel, U. Hildebrandt // J. of Water Supply: Research & Technology – AQUA. – 1998. – Vol. 47, N 1. – P. 30–35. – по [223].
64. Dzombak, D. A. Surface Complexation Modelling: Hydrous Ferric Oxide / D. A. Dzombak, F. M. M. Morel. – N. Y. : John Wiley & Sons, 1990. – 393 p. – по [26, 30, 41, 80, 143, 224, 230, 270].
65. Eary, L. E. Rates of inorganic oxidation reactions involving dissolved oxygen / L. E. Eary, J. A. Schramke // D. C. Melchior, R. L. Bassett, eds. Chemical Modeling of Aqueous Systems II: American Chemical Society Symposium 416. – Washington, DC : ACS, 1990. – P. 379–396. – по [230].
66. Elkhatib, E. A. Kinetics of arsenite sorption in soils / E. A. Elkhatib, O. L. Bennett, R. J Wright // Soil Sci. Society of America J. – 1984. – Vol. 48, N 4. – P. 758–762.
67. Elkhatib, E. A. Arsenite sorption and desorption in soils / E. A. Elkhatib, O. L. Bennett, R. J. Wright // Soil Sci. Society of America J. – 1984. – Vol. 48, N 5. – P. 1025–1030.
68. Essington, M. E. Solubility of barium arsenate // Soil Sci. Society of America J. – 1988. – Vol. 52, N 6. – P. 1566–1570.
69. Evangelou, V. P. Potential role of bicarbonate during pyrite oxidation / V. P. Evangelou, A. K. Seta, A. Holt // Environ. Sci. & Technol. – 1998. – Vol. 32, N 14. – P. 2084–2091.
70. Fendorf, S. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 1. Surface structure / S. Fendorf, M. J. Eick, P. Grossl, D. L. Sparks // Environ. Sci. & Technol. – 1997. – Vol. 31, N 2. – P. 315–320.
71. Fendorf, S. Temporal changes in soil partitioning and bioaccessibility of arsenic, chromium, and lead / S. Fendorf, M. J. La Force, G. Li // J. of Environ. Quality. – 2004. – Vol. 33, N 6. – P. 2049–2055.
72. Ferguson, J. F. A review of the arsenic cycle in natural waters / J. F. Ferguson, J. Gavis // Water Research. – 1972. – Vol. 6, N 11. – P. 1259–1274. – по [46, 124, 230].
73. Foster, A. L. X-ray absorption fine-structure spectroscopy study of photocatalyzed, heterogeneous As(III) oxidation on kaolin and anatase / A. L. Foster, G. E. J. Brown, G. A. Parks // Environ. Sci. & Technol. – 1998. – Vol. 32, N 10. – P. 1444–1452.
74. Foster, A. L. Spectroscopic investigations of arsenic species in solid phases // Arsenic in Ground Water / A. H. Welch, K. G. Stollenwerk, ed. – Dordrecht, The Netherlands : Kluwer Academic Publishers, 2003. – Chap. 2. – P. 27–66.
75. Fox, L. E. A model for inorganic control of phosphate concentrations in river waters // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1989. – Vol. 53, N 2. – P. 417–428.
76. Fox, L. E. Phosphorus chemistry in the tidal Hudson River // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1991. – Vol. 55, N 6. – P. 1529–1538.
77. Frost, R. R. Effect of pH on adsorption of arsenic and selenium from landfill leachate by clay minerals / R. R. Frost, R. A. Griffin // Soil Sci. Society of America J. – 1977. – Vol. 41, N 1. – P. 53–57.

78. Fruchter, J. S. Identification of solubility-controlling solid phases in a large fly ash field lysimeter / J. S. Fruchter, D. Rai, J. M. Zachara // Environ. Sci. & Technol. – 1990. – Vol. 24, N 8. – P. 1173–1179.
79. Fuller, C. C. Influence of coupling of sorption and photosynthetic processes on trace element cycles in natural waters / C. C. Fuller, J. A. Davis // Nature. – 1989. – Vol. 340. – P. 52–54.
80. Fuller, C. C. Surface chemistry of ferrihydrite: P. 2. Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation / C. C. Fuller, J. A. Davis, G. A Waychunas // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1993. – Vol. 57, №10. – P. 2271–2282.
81. Fuller, C. C. Characterization of metal adsorption variability in a sand and gravel aquifer, Cape Cod, Massachusetts, U.S.A. / C. C. Fuller, J. A. Davis, J. A. Coston, E. Dixon // J. of Contaminant Hydrology. – 1996. – Vol. 22, N 3–4. – P. 165–187.
82. Gao, Y. Acid base reactions, phosphate and arsenate complexation, and their competitive adsorption at the surface of goethite in 0.7 M NaCl solution / Y. Gao, A. Mucci // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2001. – Vol. 65, N 14. – P. 2361– 2378.
83. Goldberg, S. Chemical modeling of arsenate adsorption on aluminum and iron oxide minerals // Soil Sci. Society of America J. – 1986. – Vol. 50, N 5. – P. 1154–1157.
84. Goldberg, S. Anion sorption on a calcareous, montmorillonitic soil – Arsenic / S. Goldberg, R. A. Glaubig // Soil Sci. Society of America J. – 1988. – Vol. 52, N 5. – P. 1297–1399.
85. Goldberg, S. The surface chemistry of aluminum oxides and hydroxides / S. Goldberg, J. A. Davis, J. D. Hem // The Environmental Chemistry of Aluminum / G. Sposito, ed.; 2-nd ed. – Boca Raton, FL: CRC Lewis Publishers, 1996. – Chap. 7. – P. 271–332. – по [143].
86. Goldberg, S. Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling / S. Goldberg, C. T. Johnston // J. of Colloid & Interface Sci. – 2001. – Vol. 234, N 1. – P. 204–216.
87. Goldberg, S. Competitive adsorption of arsenate and arsenite on oxides and clay minerals // Soil Sci. Society of America J. – 2002. – Vol. 66, N 2. – P. 413–421.
88. Goldberg, S. Predicting arsenate adsorption by soils using soil chemical parameters in the constant capacitance model / S. Goldberg, S. M. Lesch, D. L. Suarez, N. T. Basta // Soil Sci. Society of America J. – 2005. – Vol. 69, N 5. – P. 1389–1398.
89. Goldberg, S. Adsorption–desorption processes in subsurface reactive transport modeling / S. Goldberg, L. J. Criscenti, D. R. Turner, J. A. Davis, K. J. Cantrell // Vadose Zone J. – 2007. – Vol. 6, N 3. – P. 407–435.
90. Grafe, M. Adsorption of arsenate (V) and arsenite (III) on goethite in the presence and absence of dissolved organic carbon / M. Grafe, M. J. Eick, P. R. Grossl // Soil Sci. Society of America J. – 2001. – Vol. 65, N 6. – P. 1680–1687.
91. Grafe, M. Adsorption of arsenate and arsenite on ferrihydrite in the presence and absence of dissolved organic carbon / M. Grafe, M. J. Eick, P. R. Grossl, A. M. Saunders // J. of Environ. Quality. – 2002. – Vol. 31, N 4. – P. 1115–1123.
92. Grossl, P. R. Evaluation of contaminant ion adsorption/desorpton on goethite using pressure-jump relaxation kinetics / P. R. Grossl, D. L. Sparks // Geoderma. – 1995. – Vol. 67, N 1–2. – P. 87–101.
93. Guha, S. Collection of depth-specific groundwater samples from an arsenic contaminated aquifer in West Bengal, India / S. Guha, B. C. Raymahasay, A. Banerjee, S. K. Acharyya, A. Gupta // Environ. Engineering Sci. – 2005. – Vol. 22, N 6. – P. 870–881.

94. Gulens, J. Influence of redox environments on the mobility of arsenic in ground water / J. Gulens, D. R. Champ, R. E. Jackson // E. A. Jenne (ed.) Chemical Modelling in Aqueous Systems. – Washington, DC : American Chemical Society, 1979. – P. 81–95. – по [223].
95. Gupta, S. K. Arsenic removal by adsorption / S. K. Gupta, K. Y. Chen // J. of Water Pollution Control Federation. – 1978. – Vol. 50, N 3. – P. 493–506.
96. Hakanson, L. Principals of Lake Sedimentology / L. Hakanson, M. Jansson. – N. Y. : Springer-Verlag, 1983. – 316 p. – по [46].
97. Halter, W. E. Arsenic(V) adsorption onto a-Al_2O_3 between 25 and 70°C / W. E. Halter, H. R. Pfeifer // Appl. Geochemistry. – 2001. – Vol. 16, N 7–8. – P. 793–802.
98. Harrison, J. B. Anion interactions with freshly prepared hydrous oxides / J. B. Harrison, V. E. Berkheiser // Clays & Clay Minerals. – 1982. – Vol. 30, N 2. – P. 97–102.
99. Haury, V. Redox-induced species distribution of arsenic in a suboxic groundwater environment – column experiments / V. Haury, S. Jann, M. Kofod, C. Scholz, M. Isenbeck-Schroter // Proceedings of the International Conference on Groundwater Research. – Copenhagen, Denmark, 2000. – P. 197–198. – по [230].
100. He, L. M. Ionic strength effects on sulfate and phosphate adsorption on γ-alumina and kaolinite: Triple-layer model / L. M. He, L. W. Zelazny, V. C. Baligar, K. D. Ritchey, D. C. Martens // Soil Sci. Society of America J. – 1997. – Vol. 61, N 3. – P. 784–793.
101. Helz, G. R. Oligomerization in As (III) sulfide solutions: Theoretical constraints and spectroscopic evidence / G. R. Helz, J. A. Tossell, J. M. Charnock, R. A. D. Pattrick, D. J. Vaughan, C. D. Garner // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1995. – Vol. 59, N 22. – P. 4591–4604.
102. Herbelin, A. L. FITEQL: A computer program for determination of chemical equilibrium constants from experimental data. Version 3.1. Report 94-01 / A. L. Herbelin, J. C. Westall. – Corvallis : Dept. of Chemistry, Oregon State Univ., 1994. – 243 p. – по [143].
103. Hering, J. G. Arsenic removal from drinking water during coagulation / J. G. Hering, C. Pen-Yuan, J. A. Wilkie, M. Elimelech // J. of Environ. Engineering. – 1997. – Vol. 123, N 8. – P. 800–807.
104. Hiemstra, T. Surface structural ion adsorption modeling of competitive binding of oxyanions by metal (hydr)oxides / T. Hiemstra, W. H. Van Riemsdijk // J. of Colloid & Interface Sci. – 1999. – Vol. 210, N 1. – P. 182–193.
105. Hiltbold, A. E.: Behavior of organoarsenicals in plants and soils // Arsenical Pesticides (ACS Symp. Ser. 7) / E. A. Woolson, ed. – Washington, DC : American Chemical Society, 1975. – P. 53–69. – по [210].
106. Hingston, F. J. Competitive adsorption of negatively charged ligands on oxide surfaces / F. J. Hingston, A.M. Posner, J. P. Quirk // Discussions of the Faraday Society. – 1971. – Vol. 52. – P. 334–342. – по [50, 165, 210, 223, 230].
107. Hingston, F. J. Anion adsorption by goethite and gibbsite: I. The role of the proton in determining adsorption envelopes / F. J. Hingston, A. M. Posner, J. P. Quirk // J. of Soil Sci. – 1972. – Vol. 23, N 2. – P. 177–192. – по [30, 206, 230].
108. Hingston, F. J. Anion adsorption by goethite and gibbsite. II. Desorption of anions from hydrous oxide surfaces / F. J. Hingston, A. M. Posner, J. P. Quirk // J. of Soil Sci. – 1974. – Vol. 25, N 1. – P. 16–26.
109. Hingston, F. J. A review of anion adsorption // M. A. Anderson, A. J. Rubin, eds. Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interface. – Ann Arbor, USA : Ann Arbor Science Publication, 1981. – P. 51–90. – по [66, 210].

110. Hsia, T. H. As(V) adsorption on amorphous iron oxide: Triple layer modelling / T. H. Hsia, S. L. Lo, C. F. Lin // Chemosphere. – 1992. – Vol. 25, N 12. – P. 1825–1837.
111. Hsia, T.-H. Characterization of arsenate adsorption on hydrous iron oxide using chemical and physical methods / T.-H. Hsia, S.-L. Lo, C.-F. Lin, D.-Y. Lee // Colloids & Surfaces A – Physicochemical & Engineering Aspects. – 1994. – Vol. 85, N 1. – P. 1–7.
112. Huang, P. M. Retention of arsenic by hydroxy-aluminum on surfaces of micaceous mineral colloids // Soil Sci. Society of America Proceedings. – 1975. – Vol. 39, N 2. – P. 271–274.
113. Jackson, B. P. Effectiveness of phosphate and hydroxide for desorption of arsenic and selenium species from iron oxides / B. P. Jackson, W. P. Miller // Soil Sci. Society of America J. – 2000. – Vol. 64, N 5. – P. 1616–1622.
114. Jain, A. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Surface charge reduction and net OH^- release stoichiometry / A. Jain, K. P. Raven, R. H. Loeppert // Environ. Sci. & Technol. – 1999. – Vol. 33, N 8. – P. 1179–1184.
115. Jain, A. Effect of competing anions on the adsorption of arsenate and arsenite by ferrihydrite / A. Jain, R. H. Loeppert // J. of Environ. Quality. – 2000. – Vol. 29, N 5. – P. 1422–1430.
116. Janssen, R. P. T. Equilibrium partitioning of heavy metals in Dutch field soils. I. Relationship between metal partition coefficients and soil characteristics / R. P. T. Janssen, W. J. G. M. Peijnenburg, L. Posthuma, M. A. G. T. van den Hoop // Environ. Toxicology & Chemistry. – 1997. – Vol. 16, N 12. – P. 2470–2478.
117. Jia, Y. F. Observation of surface precipitation of arsenate on ferrihydrite / Y. F. Jia, L. Xu, Z. Fang, G. P. Demopoulos // Environ. Science & Technol. – 2006. – Vol. 40, N 10. – P. 3248–3253.
118. Jones, C. A. Rates of microbially mediated arsenate reduction and solubilization / C. A. Jones, H. W. Langner, K. Anderson, T. R. McDermott, W. P. Inskeep // Soil Sci. Society of America J. – 2000. – Vol. 64, N 2. – P. 600–608.
119. Keren, R. pH-dependent boron adsorption by Na-montmorillonite / R. Keren, R. G. Gast, B. Bar-Yosef // Soil Sci. Society of America J. – 1981. – Vol. 45, N 1. – P. 45–48.
120. Keren, R. Errata: pH-dependent boron adsorption by Na-montmorillonite / R. Keren, R.G. Gast, B. Bar-Yosef // Soil Sci. Society of America J. – 1981. – Vol. 45, N 5. – P. 1006.
121. Kim, M-J. Carbonate ions and arsenic dissolution by groundwater / M-J. Kim, J. Nriagu, S. Haack // Environ. Sci. & Technol. – 2000. – Vol. 34, N 15. – P. 3094–3100.
122. Kinniburgh, D. G. The scale and causes of the groundwater arsenic problem in Bangladesh / D. G. Kinniburgh, P. L. Smedley, J. Davies, C. J. Milne [et al.] // Arsenic in Ground Water / ed. A. H. Welch, K. G. Stollenwerk. – Dordrecht, The Netherlands : Kluwer Academic Publishers, 2003. – Chap. 8. – P. 211–257.
123. Kinniburgh, D. G. Predominance and mineral stability diagrams revisited / D. G. Kinniburgh, D. M. Cooper // Environ. Sci. & Technol. – 2004. – Vol. 38, N 13. – P. 3641–3648.
124. Korte, N. E. A review of arsenic(III) in groundwater / N. E. Korte, Q. Fernando // Critical Rev. Environ. Control. – 1991. – Vol. 21, N 1. – P. 1–39.
125. Kuhlmeier, P. D. Partitioning of arsenic species in fine-grained soils // J. of Air & Waste Management Association. – 1997. – Vol. 47, N 4. – P. 481–490.

126. Kuhlmeier, P. D. Sorption and desorption of arsenic from sandy soils: Column studies // Soil & Sediment Contamination. – 1997. – Vol. 6, N 1. – P. 21–36.
127. Ladeira, A. C. Q. Mechanism of anion retention from EXAFS and density functional calculations: Arsenic(V) adsorbed on gibbsite / A. C. Q. Ladeira, V. S. T. Ciminelli, H. A. Duarte, M. C. M. Alves, A. Y. Ramos // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2001. – Vol. 65, N 8. – P. 1211–1217.
128. Langner, H. W. Microbial reduction of arsenate in the presence of ferrihydrite / H. W. Langner, W. P. Inskeep // Environ. Sci. & Technol. – 2000. – Vol. 34, N 15. – P. 3131–3136.
129. Laverman, A. M. Growth of strain SES-3 with arsenate and other diverse electron acceptors / A. M. Laverman, J. S. Blum, J. K. Schaefer, E. J. P. Phillips, D. R. Lovley, R. S. Oremland // Appl. & Environ. Microbiology. – 1995. – Vol. 61, N 10. – P. 3556–3561.
130. Laxen, D. P. H. Trace metal adsorption/coprecipitation on hydrous ferric oxide under realistic conditions // Water Research. – 1985. – Vol. 19, N 10. – P. 1229–1236.
131. Lázaro, I. Electrochemical study of orpiment (As_2S_3) and realgar (As_2S_2) in acidic medium / I. Lázaro, I. González, R. Cruz, M. G. Monrov // J. of the Electrochemical Society. – 1997. – Vol. 144, N 12. – P. 4128–4132.
132. Lenhart, J. J. Arsenic binding by natural organic matter: Interim report for 2003OH5B: The effect of humic and fulvic acids on arsenic solubility in drinking water supplies / J. J. Lenhart, Y. Yang // Articles in Refereed Scientific Journals. – 2004. – Manuscript in preparation for Applied Geochemistry.
133. Lide, D. R. Handbook of Chemistry and Physics: 80th ed. – Boca Raton, FL: CRC Press Inc., 1999–2000. – по [121].
134. Lin, Z. Adsorption, desorption and oxidation of arsenic affected by clay minerals and aging process / Z. Lin, R. W. Puls // Environ. Geology. – 2000. – Vol. 39, N 7. – P. 753–759.
135. Lindsay, W. L. Chemical Equilibria in Soils. – N. Y. : John Wiley & Sons, 1979. – 449 p. – по [149, 210].
136. Livesey, N. T. Adsorption of arsenate by soils and its relation to selected chemical properties and anions / N. T. Livesey, P. M. Huang // Soil Sci. – 1981. – Vol. 131, N 2. – P. 88–94.
137. Lombi, E. Arsenic adsorption by soils and iron-oxide-coated sand: Kinetics and reversibility / E. Lombi, W. W. Wenzel, R. S. Sletten // J. of Plant Nutrition & Soil Sci. – 1999. – Vol. 162, N 4. – P. 451–456.
138. Looney, B. B. Estimating of Geochemical Parameters for Assessing Subsurface Transport at the Savannah River Plant: DPST-85-904, Environmental Information Document / B. B. Looney, M. W. Grant, C. M. King ; E. I. du pont de Nemours and Company, Savannah River Laboratory. – Aiken, South Carolina, 1987. – по [30].
139. Lumsdon, D. G. Use of soil phase characterization and chemical modelling for assessing the behavior of arsenic in contaminated soils / D. G. Lumsdon, J. C. L. Meeussen, E. Paterson, L. M. Garden, P. Anderson // Appl. Geochemistry. – 2001. – Vol. 16, N 6. – P. 571–581.
140. Luxton, T. P. Mobilization of arsenite by competitive interaction with silicic acid / T. P. Luxton, C. J. Tadanier, M. J. Eick // Soil Sci. Society of America J. – 2006. – Vol. 70, N 1. – P. 204–214.
141. Manning, B. A. Modeling arsenate competitive adsorption on kaolinite, montmorillonite and illite / B. A. Manning, S. Goldberg // Clays & Clay Minerals. – 1996. – Vol. 44, N 5. – P. 609–623.

142. Manning, B. A. Modeling competitive adsorption of arsenate with phosphate and molybdate on oxide minerals / B. A. Manning, S. Goldberg // Soil Sci. Society of America J. – 1996. – Vol. 60, N 1. – P. 121–131.
143. Manning, B. A. Adsorption and stability of arsenic(III) at the clay mineral–water interface / B. A. Manning, S. Goldberg // Environ. Sci. & Technol. – 1997. – Vol. 31, N 7. – P. 2005–2011.
144. Manning, B. A. Arsenic(III) and arsenic(V) adsorption on three California soils / B. A. Manning, S. Goldberg // Soil Sci. – 1997. – Vol. 162, N 12. – P. 886–895.
145. Manning B.A., Fendorf S.E., Goldberg S. Surface structures and stability of arsenic(III) on goethite: spectroscopic evidence for inner-sphere complexes / B. A. Manning, S. E. Fendorf, S. Goldberg // Environ. Sci. & Technol. – 1998. – Vol. 32, N 16. – P. 2383–2388.
146. Manning, B. A. Modeling arsenic(III) adsorption and heterogeneous oxidation kinetics in soils / B. A. Manning, D. L. Suarez // Soil Sci. Society of America J. – 2000. – Vol. 64, N 1. – P. 128–137.
147. Mariner, P. E. Effects of high pH on arsenic mobility in a shallow sandy aquifer and on aquifer permeability along the adjacent shoreline, Commencement Bay Superfund site, Tacoma, Washington / P. E. Mariner, F. J. Holzmer, R. E. Jackson, H. W. Meinardus, F. G. Wolf // Environ. Sci. & Technol. – 1996. – Vol. 30, N 5. – P. 1645–1651.
148. Marten, R. R. X-ray photoelectron studies of anion adsorption on goethite / R. R. Marten, R. C. Smart // Soil Sci. Society of America J. – 1987. – Vol. 51, N 1. – P. 54–56.
149. Masscheleyn, P. H. Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminant soil / P. H. Masscheleyn, R. D. Delaune, W. H. Patrick, Jr. // Environ. Sci. & Technol. – 1991. – Vol. 25, N 8. – P. 1414–1419.
150. Matis, K. A. Sorption of As(V) by goethite particles and study of their flocculation / K. A. Matis, A. I. Zouboulis, A. V. Valtadorou // Water, Air, & Soil Pollution. – 1999. – Vol. 111, №1–4. – P. 297–316.
151. McBride, M. B. Environmental Chemistry of Soils. – N. Y. : Oxford Univ. Press, 1994. – 406 p. – по [176].
152. McCreadie, H. Influence of reduction reactions and solid-phase composition on porewater concentrations of arsenic / H. McCreadie, D. W. Blowes, C. J. Ptacek, J. L. Jambor // Environ. Sci. & Technol. – 2000. – Vol. 34, N 15. – P. 3159–3166.
153. McGeehan, S. L. Statistical evaluation of arsenic adsorption data using linear-plateau regression analysis / S. L. McGeehan, D. V. Naylor, B. Shafii // Soil Sci. Society of America J. – 1992. – Vol. 56, N 4. – P. 1130–1133.
154. McGeehan, S. L. Alteration of As sorption in flooded-dried soils / S. L. McGeehan, S. E. Fendorf, D. V. Naylor // Soil Sci. Society of America J. – 1998. – Vol. 62, N 3. – P. 828–833.
155. McKnight, D. M. Iron photoreduction and oxidation in an acidic mountain stream / D. M. McKnight, B. A. Kimball, K. E. Bencala // Sci. – 1988. – Vol. 240. – P. 637–640.
156. McKnight, D. M. Reactive iron transport in an acidic mountain stream in Summit County, Colorado: A hydrologic perspective / D. M. McKnight, K. E. Bencala // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1989. – Vol. 53, N 9. – P. 2225–2234.
157. McLaren, R. G. Fractionation and distribution of arsenic in soils contaminated by cattle dip / R. G. McLaren, R. Naidu, J. Smith, K. G. Tiller // J. of Environ. Quality. – 1998. – Vol. 27, N 2. – P. 348–354.

158. Melamed, R. Effect of adsorbed phosphate on transport of arsenate through an oxisol / R. Melamed, J. J. Jurinak, L. M. Dudley // Soil Sci. Society of America J. – 1995. – Vol. 59, N 5. – P. 1289–1294.
159. Meng, X. Effects of silicate, sulfate, and carbonate on arsenic removal by ferric chloride / X. Meng, S. Bang, G. P. Korfiatis // Water Research. – 2000. – Vol. 34, N 4. – P. 1255–1261.
160. Mok, W. M. Arsenic speciation and quality of groundwater in a lead-zinc mine, Idaho / W. M. Mok, J. A. Riley, C.M. Wai // Water Research. – 1988. – Vol. 22, N 6. – P. 769–774.
161. Mok, W. M. Distribution and mobilization of arsenic and antimony species in the Coeur D'Alene River, Idaho / W. M. Mok, C. M. Wai // Environ. Sci. & Technol. – 1990. – Vol. 24, N 1. – P. 102–108.
162. Moore, J. N. Partitioning of arsenic and metals in reducing sulfidic sediments / J. N. Moore, W. H. Ficklin, C. Johns // Environ. Sci. & Technol. – 1988. – Vol. 22, N 4. – P. 432–437.
163. Moore, J. N. Reaction scheme for the oxidation of As(III) to As(V) by birnessite / J. N. Moore, J. R. Walker, T. H. Hayes // Clays & Clay Minerals. – 1990. – Vol. 38, N 5. – P. 549–555.
164. Murali, V. Competitive adsorption during solute transport in soils: 2. Simulations of competitive adsorption / V. Murali, L. A. G. Aylmore // Soil Sci. – 1983. – Vol. 135, N 4. – P. 203–213.
165. Murali, V. Competitive adsorption during solute transport in soils. 3. A review of experimental evidence of competitive adsorption and an evaluation of simple competition models / V. Murali, L. A. G. Aylmore // Soil Sci. – 1983. – Vol. 136, N 5. – P. 279–290.
166. Myneni, S. C. B. Oxyanion behavior in alkaline environments: Sorption and desorption of arsenate in ettringite / S. C. B. Myneni, S. J. Traina, T. J. Logan, G. A. Waychunas // Environ. Sci. & Technol. – 1997. – Vol. 31, N 6. – P. 1761–1768.
167. Naidu, R. Cadmium sorption and transport in variable charge soils: A review / R. Naidu, R. S. Kookana, M. E. Sumner, R. D. Harter, K. G. Tiller // J. of Environ. Quality. – 1997. – Vol. 26, N 3. – P. 602–617.
168. Nicholson, R. V. Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: 2. Rate control by oxide coatings / R. V. Nicholson, R. W. Gillham, E. J. Reardon // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1990. – Vol. 54, N 2. – P. 395–402.
169. Nickson, R. Arsenic poisoning of Bangladesh groundwater / R. Nickson, J. McArthur, W. Burgess, K. M. Ahmed, P. Ravenscroft, M. Rahman // Nature. – 1998. – Vol. 395. – P. 338.
170. Nickson, R. T. Mechanism of arsenic release to groundwater, Bangladesh and West Bengal / R. T. Nickson, J. M. McArthur, P. Ravenscroft, W. G. Burgess, K. M. Ahmed // Appl. Geochemistry. – 2000. – Vol. 15, N 4. – P. 403–413.
171. Nordstrom, D. K. Arsenic thermodynamic data and environmental geochemistry. An evaluation of thermodynamic data for modeling the aqueous environmental geochemistry of arsenic / D. K. Nordstrom, D. G. Archer // Arsenic in Ground water / ed. A. H. Welch, K. G. Stollenwerk. – Dordrecht, The Netherlands : Kluwer Academic Publishers, 2003. – Chap. 1. – P. 1–25.
172. Nriagu, J. O. Arsenic enrichment in the lakes near the smelters at Sudbury, Ontario // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1983. – Vol. 47, N 8. – P. 1523–1526.
173. Nyffeler, U. P. The relevance of sorption kinetics to modelling of sediment–water interactions in natural waters / U. P. Nyffeler, P. H. Santschi, Y.-H. Li // Limnology & Oceanograpy. – 1986. – Vol. 31, N 2. – P. 277–292.

174. O'Connor, D. J. The effect of concentration of adsorbing solids on the partition coefficient / D. J. O'Connor, J. P. Connolly // Water Research. – 1980. – Vol. 14, N 10. – P. 1517–1523.
175. O'Melia, C. R. Particle–particle interactions // Aquatic Surface Chemistry / W. Stumm, ed. – N. Y. : John Wiley & Sons, 1987. – P. 385–403. – по [80].
176. O'Reilly, S. E. Residence time effects on arsenate adsorption/desorption mechanisms on goethite / S. E. O'Reilly, D. G. Strawn, D. L. Sparks // Soil Sci. Society of America J. – 2001. – Vol. 65, N 1. – P. 67–77.
177. Oscarson, D. W. The oxidation of arsenite by aquatic sediments / D. W. Oscarson, P. M. Huang, W. K. Liaw // J. of Environ. Quality. – 1980. – Vol. 9, N 4. – P. 700–703.
178. Oscarson, D. W. Oxidative power of Mn(IV) and Fe(III) oxides with respect to As(III) in terrestrial and aquatic environments / D. W. Oscarson, P. M. Huang, C. Defosse, A. Herbillon // Nature. – 1981. – Vol. 291. – P. 50–51.
179. Oscarson, D. W. Role of manganese in the oxidation of arsenite by freshwater lake sediments / D. W. Oscarson, P. M. Huang, W. K. Liaw // Clays & Clay Minerals. – 1981. – Vol. 29, N 3. – P. 219–225.
180. Oscarson, D. W. Kinetics of oxidation of arsenite by various manganese dioxides / D. W. Oscarson, P. M. Huang, W. K. Liaw, U. T. Hammer // Soil Sci. Society of America J. – 1983. – Vol. 47, N 4. – P. 644–648.
181. Pantsar-Kallio, M. Speciation of mobile arsenic in soil samples as a function of pH / M. Pantsar-Kallio, P. K. G. Manninen // Sci. of the Total Environ. – 1997. – Vol. 204, N 2. – P. 193–200.
182. Parfitt, R. L. Adsorption on hydrous oxides: 4. Mechanisms of adsorption of various ions on goethite / R. L. Parfitt, J. O. Russell // J. of Soil Sci. – 1977. – Vol. 28, N 2. – P. 297–305.
183. Parfitt, R. L. Infrared spectra from binuclear bridging complexes of sulfate adsorbed on goethite (α-FeOOH) / R. L. Parfitt, R. C. Smart // J. of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. – 1977. – Vol. 73. – P. 796–802.
184. Parfitt, R. L. Anion adsorption by soils and soil materials // Advances in Agronomy. – 1979. – Vol. 30. – P. 1–50. – по [206, 210].
185. Parkhurst, D. L. User's guide to PHREEQC (Version 2) – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations / D. L. Parkhurst, C. A. J. Appelo // Water-Resources Investigations Report 99-4259. – USGS, 1999. – по [224].
186. Peak, J. D. An in situ ATR-FTIR investigation of sulfate bonding mechanisms on goethite / J. D. Peak, D. L. Sparks, R. G. Ford // J. of Colloid & Interface Sci. – 1999. – Vol. 218, N 1. – P. 289–299.
187. Pedersen, H. D. Release of arsenic associated with the reduction and transformation of iron oxides / H. D. Pedersen, D. Postma, R. Jakobsen // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2006. – Vol. 70, N 16. – P. 4116–4129.
188. Persson, P. Structure and bonding of orthophosphate ions at the iron oxide–aqueous interface / P. Persson, N. Nilsson, S. Sjoberg // J. of Colloid & Interface Sci. – 1996. – Vol. 177, N 1. – P. 263–275.
189. Peryea, F. J. Phosphate-induced release of arsenic from soils contaminated with lead arsenate // Soil Sci. Society of America J. – 1991. – Vol. 55, N 5. – P. 1301–1306.
190. Peterson, M. L. Arsenic distributions in porewaters and sediments of Puget Sound, Lake Washington, the Washington coast and Sannich Inlet, B. C. / M. L. Peterson,

R. Carpenter // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1986. – Vol. 50, N 3. – P. 353–369.
191. Pierce, M. L. Adsorption of arsenite on amorphous iron hydroxide from dilute aqueous solution / M. L. Pierce, C. B. Moore // Environ. Sci. & Technol. – 1980. – Vol. 14, N 2. – P. 214–216.
192. Pierce, M. L. Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide / M. L. Pierce, C. B. Moore // Water Research. – 1982. – Vol. 16, N 7. – P. 1247–1253.
193. Pigna, M. Kinetics of arsenate sorption–desorption from metal oxides: Effect of residence time / M. Pigna, G. S. R. Krishnamurti, A. Violante // Soil Sci. Society of America J. – 2006. – Vol. 70, N 6. – P. 2017–2027.
194. Polemio, M. Minor elements in south-east Italy soils / M. Polemio, S.A. Bufo, N. Senesi // Plant & Soil. – 1982. – Vol. 69, N 1. – P. 57–66.
195. Polizzotto, M. L. Solid-phases and desorption processes of arsenic within Bangladesh sediments / M. L. Polizzotto, C. F. Harvey, G. C. Li, B. Badruzzman, A. Ali, M. Newville, S. Sutton, S. Fendorf // Chem. Geology. – 2006. – Vol. 228, N 1–3. – P. 97–111.
196. Puls, R. W. Transport of inorganic colloids through natural aquifer material: Implications for contaminant transport / R. W. Puls, R. M. Powell // Environ. Sci. & Technol. – 1992. – Vol. 26, N 3. – P. 614–621.
197. Quaghebeur, M. Desorption kinetics of arsenate from kaolinite as influenced by pH / M. Quaghebeur, A. Rate, Z. Rengel, C. Hinz // J. of Environ. Quality. – 2005. – Vol. 34, N 2. – P. 479–486.
198. Radu, T. Effects of dissolved carbonate on arsenic adsorption and mobility / T. Radu, J. L. Subacz, J. M. Phillippi, M. O. Barnett // Environ. Sci. & Technol. – 2005. – Vol. 39, N 20. – P. 7875–7882.
199. Raven, K. P. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes / K. P. Raven, A. Jain, R. H. Loeppert // Environ. Sci. & Technol. – 1998. – Vol. 32, N 3. – P. 344–349.
200. Redman, A. D. Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite / A. D. Redman, D. L. Macalady, D. Ahmann // Environ. Sci. & Technol. – 2002. – Vol. 36, N 13. – P. 2889–2896.
201. Reynolds, J. G. Arsenic sorption in phosphate-amended soils during flooding and subsequent aeration / J. G. Reynolds, D. V. Naylor, S. E. Fendorf // Soil Sci. Society of America J. – 1999. – Vol. 63, N 5. – P. 1149–1156.
202. Robins, R. G. Solubility and stability of scorodite, $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$: Discussion // American Mineralogist. – 1987. – Vol. 72, N 7–8. – P. 842–844.
203. Rochette, E. A. Stability of arsenate minerals in soil under biotically generated reducing conditions / E. A. Rochette, G. C. Li, S. E. Fendorf // Soil Sci. Society of America J. – 1998. – Vol. 62, N 6. – P. 1530–1537.
204. Rochette, E. A. Kinetics of arsenate reduction by dissolved sulfide / E. A. Rochette, B. C. Bostick, G. C. Li, S. E. Fendorf // Environ. Sci. & Technol. – 2000. – Vol. 34, N 22. – P. 4714–4720.
205. Roy, W. R. Competitive coefficients for the adsorption of arsenate, molybdate, and phosphate mixtures by soils / W. R. Roy, J. J. Hassett, R. A. Griffin // Soil Sci. Society of America J. – 1986. – Vol. 50, N 5. – P. 1176–1182.
206. Roy, W. R. Competitive interactions of phosphate and molybdate on arsenate adsorption / W. R. Roy, J. J. Hassett, R. A. Griffin // Soil Sci. – 1986. – Vol. 142, N 4. – P. 203–210.

207. Ryden, J. C. Inorganic anion sorption and interactions with phosphate sorption by hydrous ferric oxide gel / J. C. Ryden, J. K. Syers, R. W. Tillman // J. of Soil Sci. – 1987. – Vol. 38, N 2. – P. 211–217.
208. Sadiq, M. Environmental behavior of arsenic in soils: Theoretical / M. Sadiq, T. H. Zaida, A. A. Mian // Water, Air, & Soil Pollution. – 1983. – Vol. 20, N 4. – P. 369–377.
209. Sadiq, M. Toxic Metal Chemistry in Marine Environments. – N. Y. : Marcel Dekker Inc., 1992. – 374 p. – по [210].
210. Sadiq, M. Arsenic chemistry in soils: An overview of thermodynamic predictions and field observations // Water, Air, & Soil Pollution. – 1997. – Vol. 93, N 1–4. – P. 117–136.
211. Sakata, M. Relationship between adsorption of arsenic(III) and boron by soil and soil properties // Environ. Sci. & Technol. – 1987. – Vol. 21, N 11. – P. 1126–1130.
212. Santschi, P. H. Estimates of the resistance to chemical transport posed by the deep-sea boundary layer / P. H. Santschi, P. Bower, U. P. Nyffeler, A. Azevedo, W. Broecker // Limnology & Oceanograpy. – 1983. – Vol. 28, N 5. – P. 899–912. – по [46].
213. Schaufelberger, F. A. Arsenic minerals formed at low temperatures // Arsenic in the Environment P. I: Cycling and Characterization / J. O. Nriagu, ed. – N. Y. : John Wiley & Sons, 1994. – P. 403–415. – по [121].
214. Schreiber, M. E. Stratigraphic and geochemical controls on naturally occurring arsenic in groundwater, Eastern Wisconsin, USA / M. E. Schreiber, J. A. Simo, P. G. Freiberg // Hydrogeology J. – 2000. – Vol. 8, N 2. – P. 161–176.
215. Scott, M. J. Reactions at oxide surfaces. 1. Oxidation of As(III) by synthetic birnessite / M. J. Scott, J. J. Morgan // Environ. Sci. & Technol. – 1995. – Vol. 29, N 8. – P. 1898–1905.
216. Selim, H. M. Modeling the transport of heavy metals in soils: CRREL Monogr. 90-2 / H. M. Selim, M. C. Amacher, I. K. Iskandar. – Hanover, NH : U. S. Army Cold Reg. Res. Eng. Lab., 1990. – по [270].
217. Seyler, P. Biogeochemical processes affecting arsenic species distribution in a permanently stratified lake / P. Seyler, J.-M. Martin // Environ. Sci. & Technol. – 1989. – Vol. 23, N 10. – P. 1258–1263.
218. Sheindorf, C. A Freundlich-type multicomponent isotherm / C. Sheindorf, M. Rebhun, M. Sheintuch // J. of Colloid & Interface Sci. – 1981. – Vol. 79, N 1. – P. 136–142.
219. Sheindorf, C. Organic pollutants adsorption from multicomponent systems modeled by Freundlich type isotherm / C. Sheindorf, M. Rebhun, M. Sheintuch // Water Research. – 1982. – Vol. 16, N 3. – P. 357–362.
220. Siami, M. Arsenic sedimentation along the slope of a lake basin / M. Siami, C. D. McNabb, T. R. Batterson, R. P. Glandon // Environ. Toxicology & Chemistry. – 1987. – Vol. 6, N 8. – P. 595–605.
221. Simon, G. Oxidation state of gold and arsenic in gold-bearing arsenian pyrite / G. Simon, H. Huang, J. E. Penner-Hahn, S. E. Kesler, L. S. Kao // American Mineralogist. – 1999. – Vol. 84, N 7–8. – P. 1071–1079.
222. Singh, D. B. As(III) removal from aqueous solution by adsorption / D. B. Singh, G. Prasad, D. C. Rupainwar, V. N. Singh // Water, Air & Soil Pollution. – 1988. – Vol. 42, N 3–4. – P. 373–386.
223. Smedley, P. L. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters / P. L. Smedley, D. G. Kinniburgh // Appl. Geochemistry. – 2002. – Vol. 17, N 5. – P. 517–568.

224. Smedley, P. L. Sources and distribution of arsenic in groundwater and aquifers // Arsenic in Groundwater: A World Problem: Seminar Utrecht 29 November 2006 / ed. T. Appelo. – Netherlands National Committee of the IAH, 2008. – P. 4–32. – URL: http://www.igrac.net/dynamics/modules/SFIL0100/view.php?fil_Id=107
225. Smith, E. Chemistry of arsenic in soils. I. Sorption of arsenate and arsenite by four Australian soils / E. Smith, R. Naidu, A. M. Alston // J. of Environ. Quality. – 1999. – Vol. 28, N 6. – P. 1719–1726.
226. Smith, E. Chemistry of inorganic arsenic in soils: II. Effect of phosphorus, sodium, and calcium on arsenic sorption / E. Smith, R. Naidu, A. M. Alston // J. of Environ. Quality. – 2002. – Vol. 31, N 2. – P. 557–563.
227. Sposito, G. The Surface Chemistry of Soils. – N. Y. : Oxford University Press, 1984. – 234 p. – по [230].
228. Sposito, G. A. On distinguishing adsorption from surface precipitation // Geochemical Processes at Mineral Surfaces / ed. J. A. Davis, K. H. Hayes. – Washington, DC: American Chemical Society, 1986. – (Amer. Chem. Soc. Symp. Ser.; 323). – P. 217–228. – по [80].
229. Stollenwerk, K. G. Modeling the effects of variable groundwater chemistry on adsorption of molybdate // Water Resources Research. – 1995. – Vol. 31, N 2. – P. 347–357.
230. Stollenwerk, K. G. Geochemical processes controlling transport of arsenic in groundwater: a review of adsorption // Arsenic in Ground Water / ed. A. H. Welch, K. G. Stollenwerk. – Dordrecht, The Netherlands : Kluwer Academic Publishers, 2003. – Chap. 3. – P. 67–100.
231. Stumm, W. Aquatic Chemistry / W. Stumm, J. J. Morgan. – N. Y. : Wiley Interscience, 1970. – 583 p. – по [124].
232. Stumm, W. Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters, 2nd ed. / W. Stumm, J. J. Morgan. – N. Y. : Wiley Interscience, 1981. – 780 p. – по [50, 230].
233. Stumm, W. Aquatic Chemistry, 3rd ed. / W. Stumm, J. J. Morgan. – N. Y. : John Wiley & Sons, Inc., 1996. – 1022 p. – по [41, 121].
234. Sullivan, K. A. Diagenetic cycling of arsenic in Amazon shelf sediments / K. A. Sullivan, R. C. Aller // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1996. – Vol. 60, N 9. – P. 1465–1477.
235. Sun, X. Adsorption and oxidation of arsenite on goethite / X. Sun, H. E. Doner // Soil Sci. – 1998. – Vol. 163, N 4. – P. 278–287.
236. Sung, W. Oxidative removal of Mn(II) from solution catalyzed by the γ-FeOOH (lepidocrocite) surface / W. Sung, J. J. Morgan // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1981. – Vol. 45, N 12. – P. 2377–2383.
237. Swedlund, P. J. Arsenic removal from geothermal bore waters: the effect of monosilicic acid / P. J. Swedlund, J. G. Webster // G. B. Arehart, J. R. Hulston (eds.) Water–Rock Interaction : Proc. 9th Internat. Symp., Taupo, New Zealand, 1998. – Rotterdam : Balkema, 1998. – P. 947–950. – по [223].
238. Swedlund, P. J. Adsorption and polymerization of silicic acid on ferrihydrite, and its effect on arsenic adsorption / P. J. Swedlund, J. G. Webster // Water Research. – 1999. – Vol. 33, N 16. – P. 3413–3422.
239. Takahashi, Y. Comparison of adsorption behavior of multiple inorganic ions on kaolinite and silica in the presence of humic acid using the multitracer technique / Y. Takahashi, Y. Minai, S. Ambe, Y. Makide, F. Ambe // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1999. – Vol. 63, N 6. – P. 815–836.

240. Takamatsu, T. Determination of arsenate, arsenite, monomethylarsonate, and dimethylarsinate in soil polluted with arsenic / T. Takamatsu, H. Aoki, T. Yoshido // Soil Sci. – 1982. – Vol. 133, N 4. – P. 239–246.
241. Takamatsu, T. The role of Mn^{2+}-rich hydrous manganese oxide in the accumulation of arsenic in lake sediments / T. Takamatsu, M. Kawashima, M. Koyama // Water Research. – 1985. – Vol. 19, N 8. – 1029–1032.
242. Tanizaki, Y. Physicochemical speciation of trace elements in river water by means of ultrafiltration / Y. Tanizaki, M. Yamazaki, S. Nagatsuka // Bull. Chem. Society of Japan. – 1985. – Vol. 58, N 10. – P. 2995–3002. – по [132].
243. Tejedor-Tejedor, M. I. Protonation of phosphate on the surface of goethite as studied by CIR-FTIR and electrophoretic mobility / M. I. Tejedor-Tejedor, M. A. Anderson // Langmuir. – 1990. – Vol. 6, N 5. – P. 979–987.
244. Tempel, R. N. Geochemical modeling approach to predicting arsenic concentrations in a mine Pit Lake / R. N. Tempel, L. A. Shevenell, P. Lechler, J. Price // Appl. Geochemistry. – 2000. – Vol. 15, N 4. – P. 475–492.
245. Thanabalasingam, P. Arsenic sorption by humic acids / P. Thanabalasingam, W. F. Pickering // Environ. Pollution Series B. – 1986. – Vol. 12, N 3. – P. 233–246.
246. The distribution coefficient, K_d // Baes C. F., III, Sharp R. D., Sjoreen A. L., Shor R.W. A Review and Analysis of Parameters for Assessing Transport of Environmentally Released Radionuclides through Agriculture / U. S. Department of Energy, Oak Ridge National Laboratory. ORNL-5786. – 1984. – P. 53, 58–64. – URL: http://homer.ornl.gov/baes/documents/ornl5786-2.pdf
247. Thirunavkukkarasu, O. S. Removal of arsenic in drinking water by iron oxide-coated sand and ferrihydrite – Batch studies / O. S. Thirunavkukkarasu, T. Viraraghavan, K. S. Subramanian // Water Quality Res. J. of Canada. – 2001. – Vol. 36, N 1. – P. 55–70. – по [223].
248. Thomann, R. V. Physico-chemical model of toxic substances in the Great Lakes / R. V. Thomann, D. M. Di Toro // J. of Great Lakes Res. – 1983. – Vol. 9, N 4. – P. 474–496. – по [46].
249. Thurman, E. M. Organic Geochemistry of Natural Waters. – Dordrecht, The Netherlands : Kluwer, 1985. – 497 p. – по [230].
250. Tipping, E. The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1981. – Vol. 45, N 2. – P. 191–199.
251. Tye, A. M. Predicting arsenic solubility in contaminated soils using isotopic dilution techniques / A. M. Tye, S. D. Young, N. M. J. Crout, H. Zhang [et al.] // Environ. Sci. & Technol. – 2002. – Vol. 36, N 5. – P. 982–988.
252. USEPA. Diffuse-layer sorption reactions for use in MINTEQA2 for HWIR metals and metalloids. – Athens, GA: Natl. Exposure Res. Lab., 1999. – по [270].
253. Van der Hoek, E. Sorption of As and Se on mineral components of fly ash: relevance for leaching processes / E. Van der Hoek, P. A. Bonouvrie, R. N. J. Comans // Appl. Geochemistry. – 1994. – Vol. 9, N 4. – P. 403–412.
254. Van der Zee, S. E. A. T. M. Model for long-term phosphate reaction kinetics in soils / S. E. A. T. M. Van der Zee, W. H. van Riemsdijk // J. of Environ. Quality. – 1988. – Vol. 17, N 1. – P. 35–41.
255. Van Geen, A. Complexation of carbonate species at the goethite surface: Implications for adsorption of metal ions in natural waters / A. Van Geen, A. P. Robertson, J. O. Leckie // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1994. – Vol. 58, N 9. – P. 2073–2086.

256. Van Riemsdijk, W. H. Phosphate sorption by soils. I. A diffusion–precipitation model for the reaction of phosphate with metal oxides in soil / W. H. Van Riemsdijk, L. J. M. Boumans, F. A. M. de Haan // Soil Sci. Society of America J. – 1984. – Vol. 48, N 3. – P. 537–541.
257. Vezina, A. F. Iron transport and distribution between freshwater and sediments over different time scales / A. F. Vezina, R. J. Cornett // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1990. – Vol. 54, N 10. – P. 2635–2644.
258. Villalobos, M. Carbonate adsorption on goethite under closed and open CO_2 conditions / M. Villalobos, J. O. Leckie // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2000. – Vol. 64, N 22. – P. 3787–3802.
259. Violante, A. Competitive sorption of arsenate and phosphate on different clay minerals and soils / A. Violante, M. Pigna // Soil Sci. Society of America J. – 2002. – Vol. 66, N 6. – P. 1788–1796.
260. Wagman, D. D. The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI Units / D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Shumm [et al.] // J. of Physical & Chemical Reference Data. – 1982. – Vol. 11, Suppl. N 2. – P. 1–392.
261. Waltham, C. A. Kinetics of arsenic adsorption on goethite in the presence of sorbed silicic acid / C. A. Waltham, M. J. Eick // Soil Sci. Society of America J. – 2002. – Vol. 66, N 3. – P. 818–825.
262. Wauchope, R. D. Adsorption of phosphate, arsenate, methanearsonate, and cacodylate by lake and steam sediments: comparison with soils / R. D. Wauchope, L. L. McDowell // J. of Environ. Quality. – 1984. – Vol. 13, N 3. – P. 499–504.
263. Waychunas, G. A. Surface chemistry of ferrihydrite: P. 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitate and adsorbed arsenate / G. A. Waychunas, B. A. Rea, C. C. Fuller, J. A. Davis // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1993. – Vol. 57, N 10. – P. 2251–2269.
264. Welch, A. H. Arsenic in groundwater of the western United States / A. H. Welch, M. S. Lico, J. L. Hughes // Ground Water. – 1988. – Vol. 26, N 3. – P. 333–347.
265. Welch, A. H. Factors controlling As and U in shallow groundwater, southern Carson Desert, Nevada / A. H. Welch, M. S. Lico // Appl. Geochemistry. – 1998. – Vol. 13, N 4. – P. 521–539.
266. Wenzel, W. W. Arsenic in field-collected soil solutions and extracts of contaminated soils and its implication to soil standards / W. W. Wenzel, A. Brandstetter, H. Wutte, E. Lombi [et al.] // J. of Plant Nutrition & Soil Sci. – 2002. – Vol. 165, N 2. – 221–228.
267. Widerlund, A. Early diagenesis of arsenic in sediments of the Kalix River estuary, Northern Sweden / A. Widerlund, J. Ingri // Chemical Geology. – 1995. – Vol. 125, N 3–4. – P. 185–196.
268. Wilkie, J. A. Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: Effects of adsorbate / adsorbent ratios and co-occurring solutes / J. A. Wilkie, J. G. Hering // Colloids & Surfaces. A: Physicochemical & Engineering Aspects. – 1996. – Vol. 107. – P. 97–110.
269. Willett, I. R. Migration of phosphate into aggregated particles of ferrihydrite / I. R. Willett, C. J. Chartres, T. T. Nguyen // J. of Soil Sci. – 1988. – Vol. 39, N 2. – P. 275–282.
270. Williams, L. E. Adsorption and transport of arsenic(V) in experimental subsurface systems / L. E. Williams, M. O. Barnett, T. A. Kramer, J. G. Melville // J. of Environ. Quality. – 2003. – Vol. 32, N 3. – P. 841–850.

271. Williams, M. Arsenic contamination in surface drainage and groundwater in part of the southeast Asian tin belt, Nakhon Si Thammarat Province, southern Thailand / M. Williams, F. Fordyce, A. Paijitprapapon, P. Charoenchaisri // Environ. Geology. – 1996. – Vol. 27, N 1. – P. 16–33.
272. Woolson, E. A. Fate of arsenicals in different environmental substrate // Environ. Health Perspectives. – 1977. – Vol. 19. – P. 73–81.
273. Xu, H. Influence of pH and organic substance on the adsorption of As(V) on geologic materials / H. Xu, B. Allard, A. Grimvall // Water, Air, & Soil Pollution. – 1988. – Vol. 40, N 3–4. – P. 293–305.
274. Xu, H. Effects of acidification and natural organic materials on the mobility of arsenic in the environment / H. Xu, B. Allard, A. Grimvall // Water, Air, & Soil Pollution. – 1991. – Vol. 57–58, N 1. – P. 269–278.
275. Yan, X.-P. Distribution of arsenic(III), arsenic(V) and total inorganic arsenic in pore-waters from a thick till and clay-rich aquitard sequence, Saskatchewan, Canada / X.-P. Yan, R. Kerrich, M. J. Hendry // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2000. – Vol. 64, N 15. – P. 2637–2648.
276. Zachara, J.M. Chromate adsorption on amorphous iron oxyhydroxide in the presence of major groundwater ions / J. M. Zachara, D. C. Girvin, R. L. Schmidt, C. T. Resch // Environ. Sci. & Technol. – 1987. – Vol. 21, N 6. – P. 589–594.
277. Zobrist, J. Mobilization of arsenite by dissimilatory reduction of adsorbed arsenate / J. Zobrist, P. R. Dowdle, J. A. Davis, R. S. Oremland // Environ. Sci. & Technol. – 2000. – Vol. 34, N 22. – P. 4747–4753.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Путилина Вера Сергеевна	–	ведущий научный сотрудник ИГЭ РАН, кандидат химических наук, тел. (495) 624-65-66, e-mail: putili@rambler.ru
Галицкая Ирина Васильевна	–	заведующая лабораторией гидрогеоэкологии ИГЭ РАН, доктор геолого-минералогических наук, тел. (495) 607-82-84, e-mail: galgeoenv@mail.ru
Юганова Татьяна Игоревна	–	старший научный сотрудник ИГЭ РАН, тел. (495) 624-65-66, e-mail: tigryu@gmail.com

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 3
1. ТЕРМИНЫ И ОБОЗНАЧЕНИЯ 6
2. ПРИРОДНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ОБЩЕГО МЫШЬЯКА 10
2.1. Содержание мышьяка в твердой фазе 10
2.1.1. Горные породы 10
2.1.2. Почвы 12
2.1.3. Донные отложения 13
2.2. Концентрации мышьяка в природных водах 13
2.2.1. Поверхностные воды 13
2.2.2. Подземные воды 17
2.2.3. Поровые воды отложений 18
2.3. Атмосферные выпадения 18
3. ТРАНСФОРМАЦИИ МЫШЬЯКА В ПРИРОДНОЙ СРЕДЕ 19
3.1. Основные реакции 19
3.2. Биологические трансформации 20
3.3. Абиотические процессы трансформации 22
3.4. Скорости трансформаций 24
3.5. Круговорот мышьяка в природе 26
3.6. Общий миграционный цикл 29
4. ХИМИЯ МЫШЬЯКА В СИСТЕМЕ «ВОДА – ПОРОДА» 32
4.1. Водные формы мышьяка при различных окислительно-восстановительных условиях 32
4.2. Формы и реакции мышьяка в почвенных растворах 34
5. ОСНОВНЫЕ ПОГЛОТИТЕЛИ, УЧАСТВУЮЩИЕ В АДСОРБЦИИ МЫШЬЯКА 38
5.1. Оксиды железа 40
5.2. Оксиды алюминия 42
5.3. Оксиды марганца 43
5.4. Оксиды кремния, глинистые минералы 44
5.5. Карбонатные минералы, известковые почвы 46
5.6. Роль органического вещества и биогенных частиц 47
5.7. Поглощение природными материалами 48

6. ОБЩИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АДСОРБЦИИ 51
6.1. Механизмы адсорбции 51
6.2. Окислительно-восстановительные процессы и механизмы поглощения мышьяка..... 55
6.3. Изотермы адсорбции 56
6.4. Изотермы десорбции 68
6.5. Модели поверхностного комплексообразования..... 69
7. ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ВОДНОЙ ФАЗЫ НА МЕХАНИЗМЫ АДСОРБЦИИ МЫШЬЯКА 75
7.1. Ионная сила..... 75
7.2. Влияние pH..... 76
7.3. Сопутствующие ионы 83
7.3.1. Неорганические лиганды..... 83
7.3.2. Органические компоненты..... 91
7.3.3. Кальций и магний..... 92
7.4. Конкурентная адсорбция среди анионов..... 93
8. ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ ПОГЛОТИТЕЛЯ НА АДСОРБЦИЮ МЫШЬЯКА 98
8.1. Площадь поверхности 98
8.2. Адсорбция As(V) в незагрязненных почвах..... 98
8.2.1. Пример регрессионного анализа..... 98
8.2.2. Применение модели с двумя типами участков..... 103
8.3. Адсорбция мышьяка в загрязненных почвах 105
8.3.1. Регрессионный анализ 105
8.3.2. Влияние pH на K_d мышьяка..... 105
9. КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ МЫШЬЯКА AS(V) ОКСИДАМИ ЖЕЛЕЗА..... 108
9.1. Соосаждение и адсорбция..... 108
9.2. Кинетика адсорбции..... 109
9.3. Влияние природы адсорбирующей поверхности оксида на кинетику адсорбции 113
9.4. Диффузия как процесс, определяющий скорость поглощения мышьяка 115
10. ДЕСОРБЦИЯ МЫШЬЯКА 119
10.1. Кинетика процесса десорбции арсената 119
10.2. Механизм десорбции арсената 121
10.3. Влияние различных факторов на десорбцию мышьяка 124
11. ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ МЫШЬЯКА..... 128
11.1. Основные реакции выщелачивания мышьяка из пород..... 128
11.2. Роль макроионов в выщелачивании мышьяка 131
11.3. Выщелачивание мышьяка инфильтрующимися водами при аэробных / анаэробных условиях..... 133
11.3.1. Из отложений..... 133

11.3.2. Из песчаника 141
11.4. Механизмы выщелачивания мышьяка 146
11.4.1. Окисление / восстановление в присутствии сульфидов 146
11.4.2. Окисление / восстановление в присутствии оксидов..... 149
11.4.3. Окисление / восстановление с участием микроорганизмов 151
12. МИГРАЦИЯ МЫШЬЯКА 153
12.1. Влияние pH на миграцию мышьяка 153
12.2. Миграция в присутствии карбонат-ионов 155
12.3. Влияние конкуренции фосфата на миграцию мышьяка 156
12.4. Коллоиды 158
13. МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ И МИГРАЦИИ AS(V) В ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ 159
14. ФОРМИРОВАНИЕ ТВЕРДЫХ ФАЗ МЫШЬЯКА 168
14.1. Арсенатные минералы в почвах и их растворимость 168
14.2. Термодинамические расчеты условий растворимости арсенатов 170
14.3. Переменные окислительно-восстановительные условия и растворимость минералов As(III) в почвах 173
15. МЫШЬЯК (III) В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ 175
15.1. Влияние pH и точки нулевого заряда поверхности адсорбента . 175
15.2. Окислительно-восстановительные реакции As(III) 178
15.3. Изотермы адсорбции As(III) 182
15.4. Кинетика адсорбции As(III) 184
15.5. Десорбция арсенита As(III) 189
15.5.1. Абиотическое восстановление 189
15.5.2. Скорость десорбции 190
15.5.3. Механизм десорбции As(III) в аллювиальных системах подземных вод 192
15.6. Сравнение миграции As(III) и As(V) 195
16. ЗАГРЯЗНЕНИЕ МЫШЬЯКОМ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ В РАЙОНАХ ГОРНЫХ РАБОТ 196
16.1. Миграция мышьяка из горнорудных отвалов и накопление в донных отложениях 196
16.2. Потоки мышьяка в системе «водная среда – отложения» 199
16.3. Влияние характеристик системы «водная среда – отложения» на распределение мышьяка 202
16.3.1. Оксиды железа и марганца 204
16.3.2. pH 205
16.3.3. Окислительно-восстановительные условия 206
16.4. Моделирование миграции мышьяка в системе «водная среда – донные отложения» 207
16.5. Моделирование адсорбции и миграции мышьяка в водоносных горизонтах и отвалах 210

17. ДАННЫЕ О КОЭФФИЦИЕНТЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ, K_D, МЫШЬЯКА 215
17.1. Минералы 215
17.2. Почвы и породы 219
17.3. Компиляции 222
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 223
ЛИТЕРАТУРА 227
СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ 245

Путилина Вера Сергеевна
Галицкая Ирина Васильевна
Юганова Татьяна Игоревна

ПОВЕДЕНИЕ МЫШЬЯКА В ПОЧВАХ, ГОРНЫХ ПОРОДАХ И ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ.
Трансформация, адсорбция / десорбция, миграция

Аналитический обзор

Компьютерная верстка выполнена Т. А. Калюжной

Лицензия ИД № 04108 от 27.02.01

Подписано в печать 23.09.2011. Формат 60x84/16.
Бумага писчая. Гарнитура Times. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 15,3. Уч.-изд. л. 11,8. Тираж 120 экз.
Заказ № 231.

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