

---

# Oksidacijos-redukcijos procesų vaidmuo formuojantis požeminio vandens cheminei sudėčiai

---

**Algirdas Klimas**

Klimas A. The role of redox processes in formation of groundwater chemistry. *Geologija*. Vilnius. 2002. No. 40. P. 46–54. ISSN 1392–110X.

Destruction of organic matter (OM) enriches groundwater with carbon, nitrogen, sulphur and phosphorus compounds present in OM. Moreover, OM is a main donor of electrons in oxidation-reduction processes. As a result of redox reactions, the alkalinity of groundwater circulating in carbonate rocks increases, in anaerobic environment nitrates are transformed into nitrites, ammonia or N-gas,  $\text{Fe}^{3+}$  and its oxides (hydroxides) are reduced to  $\text{Fe}^{2+}$ , sulphates to sulphides, and  $\text{CO}_2$  to methane. Therefore presence and destruction of OM in the subsurface essentially changes groundwater chemistry.

**Keywords:** organic matter, groundwater chemistry, oxidation-reduction processes

Received 11 September 2002, accepted 4 October 2002

Algirdas Klimas. Vilnius Hydrogeology Ltd, J. Basanavičiaus 37–1, LT-2009 Vilnius, Lithuania

---

## ĮVADAS

Požeminiame vandenyje visada yra daugiau ar mažiau organinės medžiagos (OM). Yra dvi pagrindinės OM požeminiame vandenyje atsiradimo ir kaupimosi šaltinių grupės: 1) išoriniai – tarša ir paviršinis upių, kanalų, marių, pelkių vanduo; 2) vidiniai – OM uolienoje ir mikroorganizmų gyvybinės veiklos, t. y. metabolizmo, produktai (Klimas, 1994). OM kiekis požeminiame vandenyje priklauso nuo OM tiekimo ar produkavimo tempo santykio su jos suirimo ar sunaudojimo oksidacijos-redukcijos reakcijose tempu. Vyraujant pirmiesiems procesams OM kiekis požeminiame vandenyje didėja, antriesiems – mažėja. Gana dažnai tarp šių procesų nusistovi pusiausvyra, tada OM koncentracija požeminiame vandenyje praktiškai nekinta.

Visuose šiuose procesuose aktyviai dalyvauja mikroorganizmai, dėl kurių veiklos ne tik kinta OM koncentracija požeminiame vandenyje, bet ir jos formos. Mikroorganizmai sudėtingesnę OM verčia paprastesne, be to, jie patys ir jų gyvybinės veiklos, metabolizmo, produktai vėl praturtina požeminį vandenį sudėtingomis OM. Kadangi tik paprastos OM formos aktyviai dalyvauja požeminiame vandenyje vykstančiose biocheminėse reakcijose, svarbu nustatyti jų kiekybinius santykius vandeninguosiuose horizontuose.

Dėl milžiniškos OM įvairovės jos koncentracija vandenyje charakterizuojama vadinamaisiais suminiais

rodikliais. Tik visai neseniai šiam tikslui Lietuvoje pradėta nustatyti svarbiausią šios rūšies rodiklį – organinę anglį ( $\text{C}_{\text{org}}$ ) (Arustienė, Juodkasis, 2001). Apie suminę OM koncentraciją vandenyje galima spręsti ir iš vadinamojo cheminio deguonies sunaudojimo (ChDS) vertės, kurią priklausomai nuo testui naudojamo oksidatoriaus vadiname permanganato ir bichromato skaičiais (PS ir BS). Kadangi BS rodo visą bendrą OM kiekį vandenyje, o PS – tik lengvai oksiduojamos OM koncentraciją, šių rodiklių santykis mus informuoja apie OM būklę, jos formas ir net kilmę (Klimas, 1996; Žemaitis, 2000; Arustienė, Juodkasis, 2001). Taigi logiška būtų manyti, jog didelės BS, bet mažos PS vertės vienareikšmiškai rodo, kad OM vandenyje nėra suskilusi iki paprastesnių formų. Tokiais atvejais galima būtų tvirtinti, jog šios medžiagos neseniai pateko į požeminį vandenį ir yra susijusios su, pvz., šviežia tarša ar labai aktyvia mikroorganizmų veikla. Tuo tarpu didelės PS ir santykinai mažos BS vertės mus informuoja, kad apskritai OM turtingame vandenyje šių medžiagų destrukcijos procesai yra gana toli pažengę.

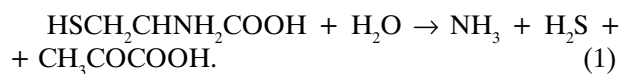
Nuodugniau tiriant OM vaidmenį požeminio vandens cheminės sudėties formavimesi gana dažnai tenka ieškoti analogijų su paviršiniu vandeniu, kur ši problema yra daug geriau ištirta (Stumm, Morgan, 1981; Drever, 1988; Чурбанова, 1987). Tačiau tuomet būtina atsižvelgti į požeminio vandens specifiką: į požemį nepatenka saulės šviesa, dažnai jau-

čiamas deguonies stygius, palyginti žema šio vandens temperatūra. Visa tai slopina mikroorganizmų, perdirbančių ir produkuojančių OM, veiklą (Chapelle, 1993). Vis dėlto ir požeminio vandens cheminės sudėties formavimėsi OM vaidmuo yra gana svarbus. Šis vaidmuo yra trejopas: 1) OM keičia vandens fizines ir chemines savybes, be to, kai kurios OM yra toksinės, todėl jų koncentracija geriamajame vandenyje yra ribojama; 2) suirdamos OM praturtina vandenį savo sudėtinėmis dalimis (anglies, azoto, sieros, fosforo junginiais – vadinamaisiais biogeniniais komponentais); 3) OM yra pagrindinis elektronų donoras oksidacijos-redukcijos reakcijose.

Lietuvoje iki pastarojo meto ypač išsamiai tyrinėti du pirmieji paminėti OM vaidmens požeminio vandens cheminės sudėties formavimėsi aspektai. Mat kontroliuojant požeminio ir iš jo paruošiamo geriamojo vandens kokybę bei tiriant požeminio vandens taršą yra sukaupta labai daug faktinės medžiagos apie suminę OM koncentraciją (Arustienė, Juodkazis, 2001), kai kurias toksines analites (Arustienė ir kt., 1998) ir biogeninius komponentus (Kondratas, 2002) požeminiame vandenyje. Oksidacijos-redukcijos procesai požeminiame vandenyje, kuriuose dalyvauja OM, Lietuvoje tiriami mažiau nei dešimtmetį (Klimas, 1994; 1996), tačiau kol kas nebandyta jų vertinti kiekybiškai. Mat nors teorinė bazė tokiems vertinimams ir yra parengta (Apello, Postma, 1993), bet nėra aišku, kaip šiems tikslams būtų galima panaudoti jau esamą standartinę požeminio vandens cheminės sudėties tyrimų medžiagą. Galimų sprendimų paieškoms ir yra skirtas šis straipsnis.

## TEORIJA

OM destrukcijos procesuose požeminis vanduo praturtinamas sudedamosiomis OM dalimis. Kadangi visos OM formos yra anglies ir vandenilio junginiai, dėl biocheminių reakcijų jos pirmiausia suskyla iki angliarūgštės ir vandens. Todėl OM destrukcija sutrikdo rūgštinę-šarminę aplinką vandenyje (pH vertę) ir karbonatų pusiausvyrą – karbonatinėje aplinkoje vanduo praturtinamas hidrokarbonatais. Šalutiniai, mažais kiekiais susidarantys šių reakcijų produktai yra kai kurie azoto ir sieros junginiai. Pvz., sieros turinčios baltyminės medžiagos vieno iš destrukcijos būdų – hidrolizės – reakcija schematizuota forma gali būti taip užrašyta (Чырбанова, 1987):



Šios reakcijos produktai yra amoniakas, sieros vandenilis ir pirovyno rūgštis – tarpinis metabolizmo produktas, kuri mikroorganizmų transformuojama į paprastesnę acto rūgštį ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Toliau acto

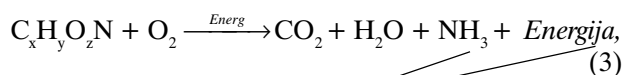
rūgštis oksidacijos-redukcijos procesuose suskaidoma iki angliarūgštės ir vandens, pvz. (Apello, Postma, 1993):



Tačiau svarbiausia, kad mikroorganizmų skaidoma OM yra pagrindinis elektronų, reikalingų oksidacijos-redukcijos procesų vyksmui, donoras (Apello, Postma, 1993). Priminsime, kad oksidacija yra elektronų atidavimas, o redukcija – jų prisijungimas. Šiuos OM atiduodamus elektronus priima deguonis ir deguonies turintys junginiai (nitratai, geležies oksidai, sulfatai, angliarūgštė), kurie savo ruožtu taip pat suskyla iki pirminių sudėtinųjų dalių (pvz., azoto, geležies) arba sudaro naujus junginius, stabilius naujoje geocheminėje aplinkoje (pvz., amonį, sulfidus, metaną).

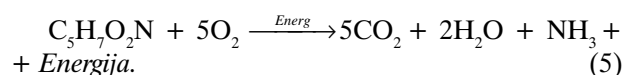
Oksidacijos-redukcijos reakcijos požeminiame vandenyje vyksta tam tikra tvarka. Šių reakcijų eiliškumą lemia energijos kiekis, kurį mikroorganizmai gauna iš jų: visada vyrauja energetiniu požiūriu labiausiai „apsimokančios“ reakcijos. Maksimalus energijos kiekis gaunamas reakcijose, kuriose dalyvauja laisvas, vandenyje ištirpęs deguonis. Todėl biocheminiai procesai ypač aktyvūs, o su jais susiję požeminio vandens cheminės sudėties pokyčiai labai dideli aerobinėje, deguonies turtingoje aplinkoje.

**Aerobinė aplinka.** Ši aplinka vyrauja viršutiniuose požeminio vandens horizontuose, turinčiuose gerą ryšį su atmosfera. Čia dalis OM yra oksiduojama iki minėtų galutinių produktų, bakterijoms naudojant šio proceso metu išskiriamą energiją ((3) lygtis), o kitą jos dalį mikroorganizmai sunaudoja savo ląstelių statybai ((4) lygtis) (Чырбанова, 1987):



čia  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$  – tipinė ląstelių biomasės sudėtis.

Iš išorės į požeminį vandenį patenkančios OM kiekiui labai sumažėjus, prasideda pačių žuvusių mikroorganizmų ląstelių biomasės oksidacija:

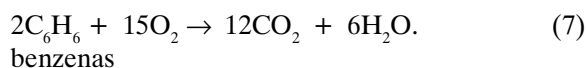


Iš tikrųjų sudėtingų OM formų oksidacijos procesai vyksta tam tikromis pakopomis, kurių metu jos mikroorganizmų pirmiausia suskaidomos iki paprastesnių (žr. (1) lygtį). Pvz., augmeninės kilmės liekana – celiuliozė ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ )<sub>n</sub> – hidrolizės procese paverčiama gliukoze  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , o ši oksiduojama iki  $\text{CO}_2$  ir  $\text{H}_2\text{O}$ . Kadangi bendra angliavandenilių formulė yra  $n \cdot \text{CH}_2\text{O}$ , supaprastintai šis procesas užrašomas taip (Apello, Postma, 1993):



Beje, mūsų nuomone, iš šios lygties galima padaryti vieną labai svarbią praktinę išvadą. Kaip matome, lygtis rodo, kad vienas deguonies molis, kurio masė yra  $2 \times 15,9994 \text{ g O} \approx 32 \text{ g}$ , oksiduoja vieną  $\text{CH}_2\text{O}$  molį, kurio masė yra  $12,011 \text{ gC} + 2 \times 1 \text{ gH} + 15,9994 \text{ gO} \approx 30 \text{ g}$ , t. y. vienam mg/l  $\text{CH}_2\text{O}$  oksiduoti reikia  $\approx$  vieno mg/l deguonies. Tai reiškia, kad  $\text{CH}_2\text{O}$  oksidacijai sunaudojamas  $\text{O}_2$  kiekis (6) lygtyje yra apytiksliai lygus šia supaprastinta forma užrašytai OM koncentracijai, t. y.  $\text{CH}_2\text{O} \approx \text{PS}$  (permanganato skaičiui). Kaip matysime vėliau, kiekybiniuose oksidacijos-redukcijos lygčių vertinimuose tai leidžia vietoje  $\text{CH}_2\text{O}$  naudoti faktines PS vertes.

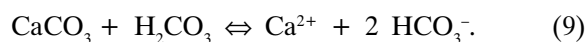
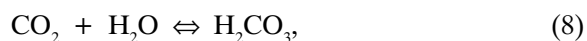
Daug sunkiau yra oksiduojamos sudėtingesnės OM formos. Pvz., angliavandenilių pilnos oksidacijos lygtį galima taip užrašyti (Fetter, 1993):



Matome, jog dviem benzeno moliams oksiduoti reikia net 15 molų deguonies. Pagal ankstesnį pavyzdį iš (7) lygties nesunku apskaičiuoti, kad vieno mg/l benzeno oksidavimui reikės 3,08 mg/l deguonies, t. y. 3 kartus daugiau nei (6) lygties atveju. Ši aplinkybė šiek tiek paaiškina skirtumą tarp PS (lengvai oksiduojama OM, šiuo atveju  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ir BS (sunkiai oksiduojama OM, šiuo atveju  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), kurių molų masės santykis yra 2,6. Praktiškai BS : PS santykis požeminiame vandenyje gana dažnai yra artimas 2,5 (Žemaitis, 2000; Arustienė, Juodkasis, 2001). Suprantama, realus BS : PS santykis požeminiame vandenyje gali būti labai įvairus, nes sunkiai oksiduojama OM nuolat perdedama į lengvai oksiduojamas OM formas, ir atvirkščiai – mikroorganizmų veikla nuolat papildo vandenį sunkiai oksiduojamomis OM formomis (baltymais, riebalais, angliavandeniais).

Iš užrašytų lygčių matyti, kad visų OM oksidacijos procesų svarbiausi, galutiniai, o beazotinės OM – ir vieninteliai produktai yra  $\text{CO}_2$  ir  $\text{H}_2\text{O}$ . Būtent todėl iš BS vertės galima apskaičiuoti orientacinę  $C_{\text{org}}$  vertę pagal lygtį  $C_{\text{org}} = 12/32 \text{ BS}$  (Крайнов, Швец, 1987). Čia skaitmeninė trupmena (12/32) yra anglies (12,011 g) ir deguonies ( $2 \times 15,994 \text{ g}$ ) atominių masių santykis angliarūgštėje ( $\text{CO}_2$ ) – suardytos OM produkto, iš kurio ir nustatoma  $C_{\text{org}}$ .

OM oksidacijos procesuose susidariusi angliarūgštė sutrikdo karbonatinę pusiausvyrą vandenyje: jis pirmiausia parūgštėja, tačiau karbonatų turtinguose gruntuose ši rūgštis tuoj pat neutralizuojama ir vanduo pašarmėja (Apello, Postma, 1993):



Visose OM oksidacijos reakcijose dalyvaujantis deguonis redukuojasi prisijungdamas elektronus, kurių donorais yra OM, suskilusi iki paprasčiausių sudėtinių dalių. Kadangi vandenyje laisvų elektronų būti negali, visos oksidacijos reakcijos kartu yra ir redukcijos reakcijos, t. y. jos vadintinos oksidacijos-redukcijos reakcijomis.

OM, kaip elektronų donoro, vaidmuo yra ypač svarbus bedeguonėje, anaerobinėje aplinkoje vykstančiose deguonies turinčių ar elektronų galinčių prisijungti kitų cheminių elementų oksidacijos-redukcijos reakcijose.

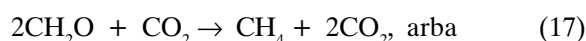
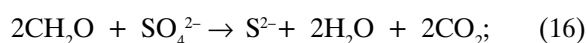
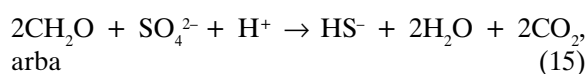
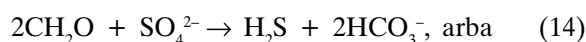
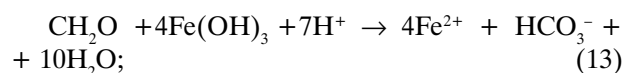
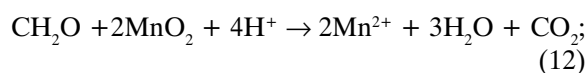
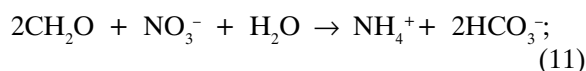
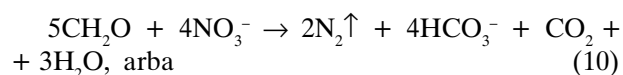
**Anaerobinė aplinka.** Dėl įvairių priežasčių (vandeningųjų horizontų izoliacijos, taršos) požeminiame vandenyje labai sumažėjus ištirpusio deguonies kiekiui, čia formuojasi bedeguonė aplinka. Joje suirusių OM perduodamus elektronus dalyvaujant mikroorganizmams priima kiti lengviau ar sunkiau redukuojami cheminiai junginiai ir elementai. Visos oksidacijos-redukcijos reakcijos anaerobinėje aplinkoje vyksta tam tikra seka, kurią, kaip minėjome, lemia iš šių reakcijų gaunamas energijos kiekis. Ši seka yra tokia (Apello, Postma, 1993):

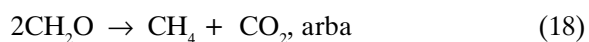
- nitratai ( $\text{NO}_3^-$ )  $\rightarrow$  Mn, Fe oksidai ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ),  $\rightarrow$  sulfatai ( $\text{SO}_4^{2-}$ )  $\rightarrow$  angliarūgštė ( $\text{CO}_2$ );

atitinkami oksidacijos-redukcijos produktai yra:

- nitritai ( $\text{NO}_2^-$ )  $\rightarrow$  azotas (N) arba amonis ( $\text{NH}_4^+$ )  $\rightarrow$  divalentė geležis ir manganas ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ )  $\rightarrow$  sulfidai ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ )  $\rightarrow$  metanas ( $\text{CH}_4$ ).

Svarbiausios oksidacijos-redukcijos reakcijų, kuriose dalyvauja OM, lygtys yra šios (Apello, Postma, 1993):





Kaip matome, dauguma šių reakcijų praturtina požeminį vandenį specifiniais oksidacijos-redukcijos produktais (bedegoniniai azoto, geležies, mangano, sieros, anglies junginiai). Be to, visose jose susidaro angliarūgštė, kuri vėliau neutralizuojama iki hidrokarbonatų, arba hidrokarbonatai susidaro iš karto. Taigi ir anaerobinėje aplinkoje OM destrukcija didina vandens šarmingumą. Užrašytos oksidacijos-redukcijos lygtys leidžia padaryti kelias paradoksalias išvadas. Pirma, (10) ir (11) lygtys paaiškina, kodėl nitratų nėra ir praktiškai negali būti vandeninguosiuose horizontuose, neturinčiuose tiesioginio ryšio su atmosfera. Be to, iš (10) lygties seka, kad saikinga požeminio vandens tarša OM spartina jo išsivalymą nuo nitratų. Antra, (14), (15) ir (16) lygtys paaiškina, kodėl sulfatų redukciją ne visada lydi „supuvusių kiaušinių“ kvapas: mat pašarmėjusioje aplinkoje sulfatai dažniausiai redukuojami ne į sieros vandenilį ( $\text{H}_2\text{S}$ ), o į kitus, neturinčius specifinio kvapo sulfidus ( $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ).

Teoriškai tik pasibaigus vienai oksidacijos-redukcijos pakopai turėtų prasidėti kita. Perėjimus tarp šių pakopų charakterizuoja, kaip žinia, oksidacijos-redukcijos potencialo Eh dydis, kurį lemia konkretus oksidacijos-redukcijos porų (pvz.,  $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ ) santykis vandenyje. Tačiau praktiškai požeminiame vandenyje kelios oksidacijos-redukcijos reakcijos vyksta vienu metu, todėl galime kalbėti tik apie vyraujančias oksidacijos-redukcijos sistemas, pvz., deguonies, geležies, sieros (Крайнов, Швец, 1987). Mat mikroorganizmai, naudojantys šiose reakcijose OM ir konkuruojantys dėl jos bei OM destrukcijos metu išsiskiriančios energijos, išgyvena ir mažiau palankiomis sąlygomis (Chapelle, 1993). Akivaizdžiausias pavyzdys – požeminiame vandenyje neretai vienu metu randame visas tris pagrindines azoto junginių formas: nitratų, nitritų ir amonių, o to teoriškai neturėtų būti. Į visas šias aplinkybes būtina atsižvelgti vertinant OM sunaudojimo oksidacijos-redukcijos reakcijose mastus – paprastai jie yra didesni nei apskaičiuojami vien pagal pagrindinių reakcijų lygtis.

Taigi ir oksidacijos, ir redukcijos reakcijose, o tiksliau, ir aerobinėje, ir anaerobinėje aplinkoje OM ne tik naudojama, bet ir gaminama, nes jos kiekį vandenyje nuolat papildo minė-

tose reakcijose dalyvaujančių mikroorganizmų metabolizmo produktai, tarp jų ir patys žuvę bei suirę mikroorganizmai. Tais atvejais, kai kažkurių mikroorganizmų veiklai požemyje susidaro itin palankios sąlygos, pvz., dideliame nitratų ar sulfatų kiekiui nuolat patenkant į anaerobinę aplinką, požeminiame vandenyje OM koncentracija gali smarkiai padidėti. Tokiais atvejais galima kalbėti apie antrinę požeminio vandens taršą OM ir net savotišką šio vandens eutrofikaciją. Visa tai reiškia, kad OM kiekį požeminiame vandenyje lemia ne vien jos šaltiniai, bet ir hidro(bio)geocheminiai procesai, kuriuose dalyvauja OM (Klimas, 1994; 1996).

## FAKTAI

OM poveikis požeminio vandens cheminei sudėčiai ypač akivaizdžiai matomas gruntinio vandens taršos atvejais. Sistemingai ilgą laiką teršiant šį vandenį, OM koncentracija jame gali labai išaugti, tačiau tik iki tam tikrų ribų. Mat atviruose gruntinio vandens horizontuose net labai intensyvios taršos OM sąlygomis yra galimybė šiam vandeniui nuolat pasipildyti deguonimi. Todėl tokia gruntiniame vandenyje labai išauga ne tik OM, bet ir jos destrukcijos produktų koncentracija. Keli tipiški pavyzdžiai pateikti 1 lentelėje.

Tolstant nuo taršos židinių, OM koncentracija gruntiniame vandenyje sparčiai mažėja. Nuodugnūs tyrimai stambių fermų (kompleksų) laistymo laukuose parodė, kad net intensyviausios gruntinio vandens taršos sąlygomis jau už 50–100 m nuo laistymo laukų OM koncentracija šiame vandenyje įgauna foninę vertę (Забулис, 1988). Tačiau OM destrukcijos produktai nuo taršos židinio gali nukeliauti gerokai toliau, jie gali patekti ir į giliau slūgsančius vandeninguosius horizontus bei pakeisti jų vandens sudėtį.

Klasikiniu tokios tolimos OM destrukcijos produktų migracijos atveju galime laikyti Vilniaus Vingio vandenvietę, esančią beveik už 0,6 km nuo gruntinio vandens horizonte Vilniaus naftos bazės

1 lentelė. OM užteršto gruntinio vandens būdingi cheminės sudėties rodikliai  
Table 1. Characteristic chemical indices of groundwater polluted by organic matter

| Objektas  | PS<br>mg/ $\text{IO}_2$ | BS<br>mg/ $\text{IO}_2$ | $\text{HCO}_3^-$<br>mg/l | $\text{CO}_3^-$<br>mg/l | $\text{NH}_4^+$<br>mg/l |
|---|-------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Rokiškio miesto nuotėkų valykla<br>(šalia dumblo aikštelės) | 13,6                    | 48,6                    | 1 899                    | 0,333                   | 70,3                    |
| Rokai (ties srutų saugykla)                                 | 22                      | 81                      | 940                      | n. d.                   | 12                      |
| Vilnius (naftos bazė)                                       | 55,68                   | n. d.                   | 1 220                    | n. d.                   | 6                       |
| Jonava („Achema“)   | 37,1                    | n. d.                   | 1747                     | n. d.                   | 700                     |
| n. d. – nėra duomenų.                                       |                         |                         |                          |                         |                         |

suformuoto naftos produktų „ežero“ (Климас, Кадунас, 1986; Spalvins ir kt., 2000). Vingio vandenvietė eksploatuoja maždaug 40 m gylyje slūgsantį tarpfluksinio vandens horizontą, maitinamą iš vienos pusės gruntiniu vandeniu, atitekančiu nuo naftos bazės, iš kitos – Neris vandeniu. Pastaraisiais metais, sumažėjus vandenvietės debitui, Neris eksploatuojamo horizonto nebemaitina. Nepaisant didžiulės gruntinio vandens taršos, naftos produktų Vingio vandenvietėje niekada nebuvo randama. Nėra aukštos ir PS, BS vertės šioje vandenvietėje, nors praelyje, kai Neris čia maitino eksploatuojamą horizontą, PS vertės eksploataciniuose grėžiniuose neretai viršydavo 10 mg/IO<sub>2</sub>. Tačiau tarpfluksinis vanduo šioje vandenvietėje turėjo ir turi keletą specifinių bruožų, susijusių su OM degradacija (2 lentelė).

Visų pirma per eilę metų nuolat didėjo šio vandens šarmingumas, tiksliau, hidrokarbonatų koncentracija jame: per maždaug 40 metų eksploataciją vandens šarmingumas padidėjo vienu mg-ekv/l ir tai atitinka 61 mg/l HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Antra, šioje vandenvietėje jau daug metų yra palyginti labai mažai geležies – dažnai jos visai nerandama, o daugiametė medianinė Fe<sub>b</sub> vertė neviršija 0,18 mg/l, tuo tarpu kai daugelyje Vilniaus vandenviečių ji artima 0,8 mg/l arba yra dar didesnė. Kaip žinia, geležies koncentraciją padidina

yra ribotos (asfaltuotos teritorijos miestuose, sąvartynai), jau sekliuose vandeninguosiuose horizontuose formuojasi bedeguonė aplinka, kurioje minėta seka redukuojami nitratai, trivalentė geležis, sulfatai ir net angliarūgštė (po sąvartynais, kaip žinia, kaupiasi metano dujos).

Tačiau bedeguonė, arba deguonies neturtinga, aplinka yra būdingesnė tarpfluksinio vandens horizontams. Su tarša įnešama arba vietoje produkujama OM čia gana sparčiai sumažina ir šiaip ribotas deguonies atsargas, deguonies šaltiniu tampa nitratai. Todėl tarpfluksinio vandens horizontuose nitratus nėra, čia paprastai gana daug divalentės geležies, o didesnės vandeningųjų sluoksnių izoliacijos atvejais vanduo turi sieros vandenilio kvapą ar net išskiria degias dujas – metaną.

Tipinis šių oksidacijos-redukcijos stadiją pasiekusio vandeningojo horizonto pavyzdys – Klaipėdos I ir II vandenvietės eksploatuojamas maždaug 270 m gylyje slūgsantis viršutinio permio horizontas (Klimas, 2001). Gerai žinoma, kad šių vandenviečių eksploataciją apunkina nemalonus kvapo sulfidų ir net molekulinės sieros dribsnių susidarymas. Išaiškintos ir šio reiškinio priežastys – iš mineralizuoto vandens zonos į vandenvietę atnešami sulfatai ir OM; dalis jos produkujama vietoje (Klimas, 1994). Bedeguonėje aplinkoje vyksta sulfatų redukcija, kuri čia yra įgavusi ciklinę

2 lentelė. Kai kurie specifiniai tarpfluksinio vandens cheminės sudėties rodikliai Vilniaus Vingio vandenvietėje (nuo – iki / vidurkis)

Table 2. Some specific characteristics of chemical composition of groundwater in semiconfined aquifer at Vingis wellfield, Vilnius (from – to/average)

| Vandenvietės eksploatacijos periodas metais | PS mg/IO <sub>2</sub> | BS mg/IO <sub>2</sub> | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l | Šarmingumas mg-ekv/l | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> mg/l | Fe <sub>b</sub> mg/l |
|---|-----------------------|-----------------------|------------------------------------|----------------------|-----------------------------------|----------------------|
| 1956–1965                                   | 1–9/2,5               | n. d.                 | 219–290/240                        | 3,6–4,7/4            | 0,05–0,16/0,1*                    | 0–1,0/0,18*          |
| 1992–2002                                   | 0,5/1,5               | 2,2–4,7/3,5           | 245–350/300                        | 4,5–5,7/5            | 0,05–0,3/0,15*                    | 0–1,0/0,18*          |

n. d. – nėra duomenų; \* – vidurkinės NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ir Fe<sub>b</sub> vertės Vilniaus vandenvietėse yra atitinkamai 0,3 ir 0,8 mg/l.

dinto šarmingumo vandenyje reguliuoja karbonatinė pusiausvyra – geležis čia linkusi iškristi į nuosėdas (Diliūnas, Jurevičius, 1998). Trečia, mažoka ir amonio koncentracija tarpfluksiniame vandenyje, nors praelyje jame gana dažnai būdavo randama iki 10–20 mg/l nitratus. Taigi galima spėti, jog nitratus redukcija čia vyksta pagal (10), o ne (11) lygtį.

Tais atvejais, kai deguonies patekimo į gruntinį vandenį galimybės

3 lentelė. Kai kurie vandens kokybės rodikliai sulfatų redukcijos ciklo tam tikrose fazėse Klaipėdos I vandenvietėje

Table 3. Some characteristics of groundwater quality at Klaipėda wellfield No 1 at certain periods of sulphate reduction

| Ciklo fazės      | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mg/l | H <sub>2</sub> S* mg/l | PS mg/IO <sub>2</sub> | BS mg/IO <sub>2</sub> | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> mg/l | Fe <sub>b</sub> mg/l |
|------------------|------------------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------------------|----------------------|
| Pradžia          | 46,4                               | 1,3                    | 3,12                  | 3,6                   | 1,21                              | 0                    |
| Vidurys          | 29,8                               | 2,56                   | 5,12                  | 11,2                  | 1,26                              | 0,11                 |
| Ciklo maksimumas | 8,1                                | 3,65                   | 2,24                  | 10                    | 2,72                              | 0,1                  |

(12,03)\*\*

\* – ir kiti sulfidai; \*\* – maksimali užfiksuota koncentracija.

išraišką: ciklo, kurio trukmė apie metus, pradžioje vandenyje gausu sulfatų ir praktiškai nėra sulfidų, o pabaigoje nebėra sulfatų, tačiau sulfidų koncentracija pasiekia maksimalias reikšmes (3 lentelė). Toliau ciklas kartojasi iš pradžių. Sulfidų koncentracija vandenyje sumažėja dėl piritro ir makinavito formavimo – vandens kėlimo iš gręžinių įranga yra padengta juodomis ir geltonomis apnašomis, o geležies koncentracija šiame vandenyje yra labai maža.

Beje, PS ir BS verčių pokyčiai bei padidėjusi amonio koncentracija Klaipėdos I vandenvietėje rodo, kad čia sulfatų redukcijos procese OM yra ne tik naudojama, bet ir produkuojama.

## DISKUSIJA

Taigi faktai rodo, kad nemaža dalis požeminio vandens kokybės pokyčių yra susijusi su oksidacijos-redukcijos procesais, kuriuose aktyviai dalyvauja OM. Turint duomenų apie šiose reakcijose dalyvaujančių medžiagų ar šių reakcijų produktų kieki, minėtus procesus galima vertinti kiekybiškai, o kai kada ir prognozuoti.

Logiška būtų manyti, kad neteršiamame arba periodiškai teršiamame požeminiame vandenyje nusišvina hidrocheminė pusiausvyra tarp oksiduotų ir redukuotų medžiagų kiekio, kurios rodiklis – stabilizacinis vandens sudėtis. Daugybė faktų rodo, kad tokiam vandenyje PS vertė yra daugiau ar mažiau pastovi ir artima  $2\text{mg}/\text{IO}_2$ . Šis stabilumas reiškia, kad į vandenį patenkantis ir sunaudojamas OM kiekis yra apytiksliai lygus. Jei  $\text{PS} \approx \text{CH}_2\text{O}$ , iš (11) ir (13) lygties nesunku apskaičiuoti, kad tipiškomis  $1\text{ mg/l Fe}^{2+}$  ir  $1\text{ mg/l NH}_4^+$  koncentracijoms požeminiame vandenyje palaikyti reikia atitinkamai  $0,56\text{ mg/l}$  ir  $1,68\text{ mg/l CH}_2\text{O}$ , t. y. tokiam vandenyje PS turi būti lygus  $0,56 + 1,68 = 2,24\text{ mg}/\text{IO}_2$ . Kaip matome, visi šie skaičiai yra labai artimi tipinėms minėtų analizių vertėms gėlame, sąlyginai švariame požeminiame vandenyje.

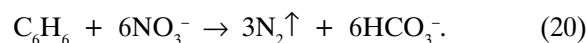
Progresuojančios taršos sąlygomis požeminio vandens cheminė sudėtis laikui bėgant kinta. Taršos OM sąlygomis tai pirmiausia pastebime iš PS (ar BS) ir OM destrukcijos produktų trendų. Pavyzdžiui, minėtą seniai stebimą Vilniaus Vingio vandenvietėje didėjantį vandens šarmingumą (hidrokarbonatų kiekį jame) visų pirma siejame su naftos produktų, skandinavių iš buvusios naftos bazės, oksidacija, prasidedančia jau gruntinio vandens horizonte. Galima pabandyti apskaičiuoti, ar galėjo čia vien šis procesas padidinti vandens šarmingumą vienu  $\text{mg-ekv/l}$ ?

Yra žinoma, kad vandenyje gali ištirpti maždaug  $8\text{ mg/l}$  deguonies. Iš supaprastintos šio proceso (7) lygties matėme, kad dviem benzeno moliams oksiduoti reikia  $15$  molių deguonies. Žinant, kad vienas molis

$\text{O}_2$  sveria  $2 \times 15,9994\text{ g} \approx 32\text{ g}$ , o  $15$  molių –  $480\text{ g}$ , randame, kad  $8\text{ mgO}_2/\text{l}$  yra lygu  $8 : 480 = 0,0167\text{ mmolO}_2/\text{l}$ . Kadangi reakcijose dalyvauja tik ekvivalentiški medžiagų kiekiai, iš (7) galima apskaičiuoti, kiek  $\text{mg C}_6\text{H}_6$  oksiduos šis deguonies kiekis. Vieno  $\text{C}_6\text{H}_6$  molio masė yra  $6 \times 12,011\text{ g} + 6 \times 1,00794\text{ g} \approx 78\text{ g}$ , reakcijoje dalyvauja  $2\text{ C}_6\text{H}_6$  moliai, taigi jų masė –  $156\text{ g}$ , todėl  $8\text{ mgO}_2/\text{l}$ , arba  $0,0167\text{ mmolO}_2/\text{l}$ , (7) lygtyje atitiks  $156 \times 0,0167 = 2,6\text{ mg/l C}_6\text{H}_6$ . Be to, šioje reakcijoje susidaro  $12\text{ CO}_2$  molių. Vieno  $\text{CO}_2$  molio masė yra  $12,011\text{ gC} + 2 \times 15,9994\text{ gO} = 44\text{ g}$ , atitinkamai  $12$  molių –  $528\text{ g}$ , arba  $528 \times 0,0167 = 8,8\text{ mgCO}_2/\text{l}$ .

Toliau iš (8) ir (9) lygties galima apskaičiuoti, kiek šis anglirūgštės kiekis, sureagavęs su karbonatais, padidins vandens šarmingumą. Iš (8) lygties seka, kad  $8,8\text{ mgCO}_2/\text{l}$  atitiks  $12,4\text{ mg/l}$ , arba  $0,2\text{ mmol/l H}_2\text{CO}_3$ , o (9) lygtyje šį  $\text{H}_2\text{CO}_3$  kiekį atitiks  $24,4\text{ mg/l}$ , arba  $0,4\text{ mg-ekv/l HCO}_3^-$ , t. y. vandens šarmingumas dėl benzeno oksidacijos gali padidėti  $0,4\text{ mg-ekv/l}$ .

Kadangi vandens šarmingumas Vingio vandenvietėje, lyginant su fonu, faktiškai yra padidėjęs vienu  $\text{mg-ekv/l}$ , skirtumas  $1 - 0,4 = 0,6\text{ mg-ekv/l}$ , matyt, yra atsiradęs dėl kitų priežasčių. Iš oksidacijos-redukcijos lygčių sekos išplaukia, kad naftos produktų oksidacijai sunaudojus visą laisvą deguonį, jo šaltiniu visų pirma tampa deguoniniai azoto junginiai – nitratai ir nitritai. Nitratų redukcija, kaip žinia, vyksta dviem būdais: pirmuoju atveju nitratai redukuojami iki dujinio azoto (žr. (10) lygtį), antruoju – iki amonio (žr. (11) lygtį). Abiem atvejais vandenyje didėja hidrokarbonatų koncentracija. Yra gerai žinoma, kad miestų (tarp jų ir Vilniaus) gruntiniame vandenyje gausu nitratų, net vidurkinė  $\text{NO}_3^-$  koncentracija čia viršija DLK ( $50\text{ mg/l}$ ) (Klimas, 2001). Tuo tarpu tarpusluoksninį vandenį eksploatuojančiose vandenvietėse nitratų dažniausiai mažai arba visai nėra (Klimas, Paukštys, 1993). Vingio vandenvietėje praeityje kartais buvo randama  $5\text{--}10\text{ mg/l}$  nitratų, nedaug čia ir amonio, todėl didesnė tikimybė, kad  $\text{NO}_3^-$  redukcija čia vyksta pagal (10) lygtį, kurioje OM  $\text{CH}_2\text{O}$  formą pakeitus benzeno ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) ir ją supaprastinus gausime tokią lygtį:



Iš šios lygties nitratų kiekis, kurio redukavimas padidina vandens šarmingumą Vingio vandenvietėje trūkstantais  $0,6\text{ mg-ekv/l}$ , atitinkančiais  $36,6\text{ mg/l HCO}_3^-$  koncentraciją, yra lygus  $37,2\text{ mg/l}$ . Be to, šiam tikslui dar sunaudojama  $7,8\text{ mg/l C}_6\text{H}_6$ . Taigi oksidavus  $2,6 + 7,8 = 10,4\text{ mg/l}$  naftos produktų ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) ir redukavus  $22,6\text{ mg/l NO}_3^-$ , Vingio vandenvietėje vandens šarmingumas gali padidėti vienu  $\text{mg-ekv/l}$ .

Pasibaigus  $\text{NO}_3^-$  redukcijai, OM toliau dalyvauja geležies (ir mangano) redukcijos reakcijose (žr. (12) ir (13) lygtį). Iš (13) lygties galime rasti, jog vieno mg/l  $\text{Fe}^{2+}$  koncentracijai vandenyje atsirasti sunaudojama tik 0,137 mg/l OM ( $\text{CH}_2\text{O}$  forma). Gana dažnai požeminiame vandenyje negali susidaryti didelė  $\text{Fe}^{2+}$  koncentracija, nes geležies kiekį jame riboja karbonatinė Fe junginių pusiausvyra (Diliūnas, Jurevičius, 1998). Atrodo, kad būtent dėl šios priežasties Vingio vandenvietės vandenyje ir yra nedaug geležies.

Taigi praktiškai tuoj po nitratų redukcijos OM pradedama naudoti sulfatų redukcijai (žr. (14), (15), (16) lygtį). Ši procesą riboja ne vien oksidanto – sulfatų ar reduktanto – OM koncentracija vandenyje, bet ir susidarančių reakcijos produktų, t. y. sulfidų (konkrečiai – sieros vandenilio) kiekis. Mat šie toksiniai produktai slopina sulfatų redukuojančių mikroorganizmų gyvybinę veiklą, todėl maksimali  $\text{H}_2\text{S}$  koncentracija vandenyje paprastai neviršija keliolikos mg/l. Mūsų tyrimai Klaipėdos I ir II vandenvietėje parodė, kad sulfatų redukcijos procesas yra cikliškas – jis spartėja tol, kol sulfatų koncentracija tampa minimali, o sulfidų – maksimali (Klimas, 2001). Po to sulfatų redukcija slopsta ir grįžtama į pradinę padėtį: vandenyje vėl gausu sulfatų ir praktiškai nebėra sulfidų. Be to,  $\text{H}_2\text{S}$  kaupimasis vandenyje stabdo geležies sulfidų – piritito ir makinavito – susidarymas. Klaipėdos I vandenvietėje užfiksuota maksimali  $\text{H}_2\text{S}$  (sulfidų) koncentracija vandenyje siekė 12,5 mg/l. Iš (14) lygties seka, kad šitokiam jų kiekiui susidaryti sunaudojama 35,25 mg/l sulfatų ir 22 mg/l OM, hidrokarbonatų koncentracija vandenyje išauga 44,8 mg/l, t. y. jo šarmingumas padidėja 0,73 mg-ekv/l. Šie skaičiai neblogai atitinka faktinius duomenis (žr. 3 lentelę). Tėn pat matome, kad šiame vandenyje mažai geležies, o vandens kėlimo iš grėžinių įranga šiose vandenvietėse yra padengta piritito ir makinavito apnašomis.

Sprendžiant iš minimalių Eh verčių (iki  $-250$  mV) Klaipėdos I ir II vandenvietėje gali vykti ir angliarūgštės redukcija, ir susidaryti metanas, tačiau tiesioginių šio proceso įrodymų neturime. Tiesa, ankstesni tyrimai yra parodę, kad apskritai viršutinio permio horizonte Vakarų Lietuvoje (ir Klaipėdoje) yra tiek metaną produkuojančių bakterijų, tiek ir metano (Трипонис, 1970).

## IŠVADOS

OM vaidmuo formuojantis požeminio vandens cheminei sudėčiai yra dvejopas:

- Oksiduojama OM pirmiausia suskyla į pagrindines sudėtines dalis: angliarūgštę ir vandenį. Angliarūgštė, reaguodama su karbonatinėmis uolienomis, didina vandens šarmingumą. Skylant sudėtingoms

OM formoms požeminiame vandenyje gali atsirasti šiek tiek azoto ir sieros junginių.

- OM yra svarbiausias elektronų donoras požeminiame vandenyje vykstančiose oksidacijos-redukcijos reakcijose. Šiame vandenyje pasibaigus deguoniui, redukuojamos jo turinčios azoto (nitratai), geležies, sieros (sulfatai), anglies (angliarūgštė) formos, vandenyje kaupiasi nitritai, amonis, divalentė geležis, sieros vandenilis (sulfidai), metanas.

Reakcijų seka nitratai  $\rightarrow$  Mn, Fe oksidai  $\rightarrow$  sulfatai  $\rightarrow$  angliarūgštė atspindi mažėjantį energijos, reikalingos šiuos procesus reguliuojantiems mikroorganizmams, kiekį. Tačiau mikroorganizmai išgyvena ir mažiau palankiomis sąlygomis, todėl oksidacijos-redukcijos reakcijos „persidengia“. Be to, kai kurios iš jų yra negrįžtamo pobūdžio. Dėl šių priežasčių požeminiame vandenyje dažnai vienu metu randame visas tris azoto junginių formas: nitratus, nitritus ir amonį.

Yra esminių OM vaidmens požeminio vandens cheminės sudėties formavimosi aerobinėje ir anaerobinėje aplinkoje skirtumų. Deguonies turtingoje aplinkoje, paprastai besiformuojančioje gruntinio vandens horizontuose, intensyvios taršos sąlygomis (pvz., sąvartynai, nuotėkų dumblo kaupimo aikštelės) gali būti oksiduojamas didžiulis OM kiekis, o hidrokarbonatų koncentracija gruntiniame vandenyje, lyginant su pradine, čia gali išaugti 5–10 kartų. Elementarūs skaičiavimai rodo, kad gruntinio vandens šarmingumą ypač efektyviai didina naftos produktų oksidacija.

Pristigus OM oksidacijai dujų deguonies, jis toliau imamas iš nitratų. Nitratai per nitritus pereina į dujinį azotą, rečiau – į amonį. Dėl šių priežasčių nitratų (ir nitritų) praktiškai nėra ir negali būti gilesniuose vandeninguosiuose horizontuose, neturinčiuose gero ryšio su atmosfera. Iš šių faktų išplaukia kiek paradoksali išvada, jog saikinga požeminio vandens tarša OM padeda jam „išsivalyti“ nuo nitratų.

Dalis nitratų kartais dar yra sunaudojama trivalentės geležies redukcijai į divalentę. Tačiau didesniai  $\text{Fe}^{2+}$  kiekiui deguonies neturtingame požeminiame vandenyje kauptis neleidžia OM oksidaciją ir  $\text{NO}_3^-$  redukciją lydintis vandens šarmėjimas ir karbonatų (tarp jų ir Fe) iškritimas į nuosėdas. Todėl, stingant vandenyje deguonies ar nitratų, prasideda sulfatų redukcija – ciklinis procesas, kurį, esant pakankamam OM kiekiui, riboja ne tik sulfatų, bet ir jų redukcijos produktų, toksiškų sulfidų, koncentracija, slopinanti mikroorganizmų veiklą. Sulfatų redukciją, kaip rodo faktai, lydi geležies sulfidų susidarymas ir Fe koncentracijos mažėjimas vandenyje. Sulfatų stygiaus atveju galima angliarūgštės redukcija ir metano atsiradimas. Visose šiose oksidacijos-redukcijos reakcijose dalyvaujančios OM destrukcijos pasekmė – tolesnis vandens šarmingumo didėjimas karbonatinėje aplinkoje.

## Literatūra

- Apello C. A. J., Postma D. 1993. *Geochemistry, ground-water and pollution*. A. A. Balkema, Rotterdam, Brookfield.
- Arustienė J., Juodkakis V., Kadūnas K., Radzevičienė D. 1998. Organinės medžiagos tyrimai Lietuvos gėlame požeminiame vandenyje. *Litosfera*. 2. 144–156.
- Arustienė J., Juodkakis V. 2001. Gėlo požeminio vandens organinių medžiagų suminių rodiklių koreliaciniai ryšiai. *Geologija*. 36. 44–55.
- Chapelle F. H. 1993. *Ground-Water Microbiology & Geochemistry*. John Willey & Sons Inc.
- Diliūnas J., Jurevičius A. 1998. Geležis Lietuvos gėlame požeminiame vandenyje (Iron in fresh groundwater of Lithuania). Vilnius, Lietuvos geologijos tarnyba, Geologijos institutas.
- Drever J. I. 1988. *Geochemistry of natural waters*. 2nd ed. Prentice Hall, Englewood Cliffs.
- Fetter C. W. 1993. *Contaminant hydrogeology*. Macmillan Publishing Company.
- Klimas A. 1994. Fresh groundwater quality formation regularities under technogenic impacts. *Scientific papers. Geological Society of Lithuania*. 5. P. 56.
- Klimas A. 1996. Regularities of fresh groundwater quality formation in Lithuania. Abstract of Habilitation Thesis. Vilnius. 91 p.
- Klimas A. 2001. The problems in formation of H<sub>2</sub>S in deep aquifers and its removal. *Proc. of the XXXI International Association of Hydrogeologist Congress, Munich / Germany/ 10–14 September 2001. I*. Lisse, Abingdon, Exton (PA), Tokyo: A. A. Balkema Publishers. 537–541.
- Klimas A. A. 2002. Methods of assessing impacts of urbanization on groundwater quality - Lithuanian experience. *Current problems of hydrogeology in urban areas, urban agglomerations and industrial centres. NATO Science Series. IV. Earth and Environmental Sciences*. 8. Dordrecht – Boston – London: Kluwer Academic Publishers. 457–477.
- Klimas A., Paukštys B. 1993. Nitrate contamination of groundwater in the Republic of Lithuania. *NGU Bulletin*. 424. 75–85.
- Kondratas R. 2002. Antropogeninis poveikis Lietuvos gėlo požeminio vandens kokybei 1960–1995 m. (spaudoje).
- Spalvins A., Slangens J., Janbickis R., Lace I., Marcionis A. and Stuopis A. 2000. Modelling of groundwater flow dynamics and contamination transport processes at the Vilnius oil storage area. *Proc. of the TraM'2000 Conference on "Tracers and Modelling in Hydrogeology"*. Liege, Belgium, 23–26 May 2000. *IAHS Pub.* 262. 97–102.
- Stumm W., Morgan J. J. 1981. *Aquatic chemistry*. 2nd ed. John Willey & Sons.
- Žemaitis L. 2000. Organinės medžiagos Lietuvos geriamajame vandenyje. *Sveikatos aplinka*. 1. 9–12.
- Забулис Р. М. 1988. Охрана подземных вод Литовской ССР от загрязнения в районах крупных животноводческих комплексов. *Методические рекомендации*. Вильнюс: ЛитНИГРИ.
- Климас А. И., Кадунас К. С. 1986. Миграция нефтепродуктов в очаге загрязнения подземных вод. *Разведка и охрана недр*. 10. 43–46.
- Крайнов С. Р., Швеиц В. М. 1987. Геохимия подземных вод хозяйственно-питьевого назначения. Москва: Недра.
- Трипонис А. И. 1970. Состав подземных газов как показатель нефтеносности Южной Прибалтики и методы их изучения. *Тр. ЛитНИГРИ*. 16. Вильнюс: Минтис. 43–53 с.
- Чурбанова И. Н. 1987. *Микробиология*. Москва: Высшая школа.

## Algirdas Klimas

## THE ROLE OF REDOX PROCESSES IN FORMATION OF GROUNDWATER CHEMISTRY

## Summary

Organic matter (OM) actively participates in the formation of groundwater chemistry. First of all, destruction of OM enriches groundwater with chemical elements and compounds already present in OM. Most typical of them are carbon, nitrogen and sulphur compounds. However, destructed OM is permanently restored by new OM. There are two sources, external and intrinsic, of new OM. External sources are pollution and surface water, intrinsic are OM in soils/rocks and metabolic products of microbes. The concentration of OM in water increases when the restoration rate of OM exceeds its destruction rate. In the opposite case OM concentration in water decreases. An equilibrium between those two processes frequently sets in and the concentration of OM in water remains constant, but the products of OM destruction still can accumulate there.

In redox processes, destructed OM is a donor of electrons and reduced oxygen or oxidic species of N, Fe, S are acceptors of those electrons. The products of the redox processes also accumulate in groundwater and play an important role in the formation of groundwater chemistry.

Redox processes in groundwater are microbe-mediated and proceed sequentially from the highest energy yield downward. Reduction of oxygen gives a greatest energy yield. Most active OM destruction – oxidation – occurs in oxic environment. The main product of OM destruction is CO<sub>2</sub> which associates to some extent with water molecules to form carbonic acid. This acid dissolves soil/rock carbonates and enriches groundwater with HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) ions. In anoxic environment, the sequence of redox reactions is as follows: NO<sub>3</sub><sup>-</sup> → Mn<sup>4+</sup>-oxides → Fe<sup>3+</sup>-oxides → SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> → CO<sub>2</sub> and the products of those reactions are NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, N-gas) → Mn<sup>2+</sup> → Fe<sup>2+</sup> → H<sub>2</sub>S (HS<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>) → CH<sub>4</sub>. Theoretically, those redox processes proceed sequentially one after the other, but practically reaction-mediating microbes can live in less favorable conditions. Therefore we can find in groundwater various species of nitrogen (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) or iron (Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>) simultaneously.

Those theoretical considerations are illustrated by some examples. For example, there are many facts on increase of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentrations up to 1000 mg/l and more at the sites of intensive groundwater pollution by OM (landfills, sludge storages) due to OM destruction, CO<sub>2</sub> production and neutralization in carbonate soils/rocks. Elementary calculations show that oxidation of oil products especially effectively increases groundwater alkalinity: an oxidation of 1 mg/l of benzene increases HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentration by 10 mg/l. It has been shown that at the Vingis wellfield in Vilnius due to this process HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> content in pumped water has been increased by 26.8 mg/l. Because the actual total increase of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentration there



was 64 mg/l, it was supposed that the residual increase in groundwater alkalinity was a consequence of  $\text{NO}_3^-$  reduction. For this purpose, a concentration of 23 mg/l of  $\text{NO}_3^-$  was sufficient. Besides, groundwater at this wellfield contains low concentrations of  $\text{Fe}^{2+}$  – probably Fe-carbonates precipitate here.

Reduction of sulphates at Klaipėda wellfields Nos. 1 and 2 has been studied in detail. The pumped aquifer occurs at a depth of 250 m here and is perfectly confined. Sulphate reduction in a separate pumping well is cyclic and its duration is about 1 year. At the start of the cycle water is rich in sulphates (35–5 mg/l) but poor in sulphides. At the end of the cycle the concentrations of  $\text{SO}_4^{2-}$  are depleted almost to zero, and the concentrations of  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$  are at maximum (up to 12 mg/l). Calculations show that for this purpose a concentration of 35 mg/l  $\text{SO}_4^{2-}$  and 22 mg/l of OM (in  $\text{CH}_2\text{O}$  form) is sufficient. Sulphates and OM migrate from a saltwater zone neighboring the wellfields. Some volume of OM is also produced by redox reactions (metabolic products). Part of produced sulphides is precipitated in the aquifer itself with iron in the form of malachite or pyrite. Therefore only very low concentrations of  $\text{Fe}^{2+}$  are found in pumped groundwater here. Also typical is an increase in alkalinity and ammonia content, most probably due to destruction of OM.

Альгирдас Климас

## РОЛЬ ПРОЦЕССОВ ОКСИДАЦИИ–РЕДУКЦИИ В ФОРМИРОВАНИИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Резюме

Органические вещества (ОВ) активно участвуют в формировании химического состава подземных вод. Разлагаясь, ОВ обогащают подземные воды компонентами, входящими в состав ОВ, т. е. соединениями углерода, азота и серы. Однако разложившиеся ОВ в воде постоянно пополняют новые ОВ. Существуют два вида их источников – внешние и внутренние. Внешние источники – это загрязнение окружающей среды и поверхностных вод, а внутренние – ОВ в породах и продукты жизнедеятельности микроорганизмов – метаболизма. Если темп поступления ОВ превышает темп разложения, концентрация ОВ в подземных водах повышается, в противном случае – понижается. Часто между обоими процессами устанавливается равновесие, тогда концентрация ОВ в воде не изменяется, но в ней могут накапливаться продукты разложения ОВ.

Разлагающиеся ОВ становятся донорами электронов, которые в реакциях окисления–восстановления присоединяют редуцируемый кислород или содержащие его соединения азота, железа, серы. Редуцированные формы этих химических элементов переходят в воду, далее изменяя ее химический состав.

Реакции окисления–восстановления в подземных водах происходят в определенном порядке, который обуславливает количество энергии, выделяющееся в ходе этих реакций и потребляемое микроорганизмами. Максимальное количество энергии выделяется при редукации кислорода, поэтому ОВ наиболее интенсивно разлагаются–окисляются в богатой кислородом среде. Выделяющийся в этом процессе диоксид углерода

нарушает карбонатное равновесие в воде: обычно  $\text{CO}_2$  нейтрализуется карбонатами, присутствующими в грунтах и породах, вследствие чего вода в конечном счете становится более щелочной. В бескислородной среде микроорганизмы в первую очередь отнимают кислород у нитратов, переводя их в нитриты, аммоний или газовый азот. После этого окислы и гидрокислы трехвалентного железа переводятся в ионы  $\text{Fe}^{2+}$ , накапливающиеся в воде, далее происходит восстановление сульфатов до сероводорода и других сульфидов, а в конечной фазе этого процесса углекислота переводится в метан. Теоретически только после завершения одной стадии этого процесса должна начинаться следующая, однако реально большинство из них „перекрываются“, так как различные микроорганизмы живут и действуют и в менее благоприятных условиях. Поэтому в подземной воде одновременно можно найти все три формы соединений азота: нитраты, нитриты и аммоний; в этой воде могут сосуществовать ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , и  $\text{Fe}^{2+}$ .

Эти теоретические соображения иллюстрируются несколькими примерами. Существует много фактов того, что в местах интенсивного загрязнения грунтовых вод ОВ (свалки, площадки накоплений ила из очистных сооружений) из-за их распада, образования  $\text{CO}_2$  и ее нейтрализации концентрация гидрокарбонатов в воде возрастает до 1000 мг/л и выше. Элементарные расчеты показывают, что щелочность воды особенно возрастает при окислении нефтепродуктов: ведь при окислении 1 мг/л бензена концентрация гидрокарбонатов в воде возрастает на 10 мг/л. Подсчитано, что на водозаборе Вингис в Вильнюсе по этой причине концентрация гидрокарбонатов в воде могла возрасти на 26,8 мг/л. Так как фактический рост этой концентрации равен 64 мг/л, дополнительное повышение щелочности воды здесь объясняется редукацией нитратов, поступающих в эксплуатируемый горизонт сверху. Для этой цели достаточно редуцировать 23 мг/л  $\text{NO}_3^-$ . На этом водозаборе концентрация  $\text{Fe}^{2+}$  в воде низкая, видимо, ее рост здесь ограничивает образование карбонатов железа, имеющее место при повышении щелочности воды.

Процессы редукации сульфатов особенно детально изучены на I–II Клайпедских водозаборах, эксплуатирующих совершенно изолированный сверху горизонт  $P_2$ , залегающий на глубине 270 м. Установлено, что эти процессы цикличны. В начале цикла в подземной воде присутствует 35–50 мг/л сульфатов, в ней почти нет сульфидов. К концу цикла в воде не остается сульфатов, а максимальная зафиксированная концентрация сульфидов достигает 12 мг/л. Расчеты показывают, что для образования такого количества сульфидов необходимо 35 мг/л  $\text{SO}_4^{2-}$  и 22 мг/л ОВ (в форме  $\text{CH}_2\text{O}$ ), которые поступают на водозабор по эксплуатируемому пласту из зоны минеральных вод. Кроме того, концентрация ОВ в воде растет из-за интенсивной жизнедеятельности микроорганизмов. Обогащенная сульфидами вода в карбонатной среде становится более щелочной, в ней существенно снижается концентрация  $\text{Fe}^{2+}$ , так как в осадок выпадают не только карбонаты железа, но также пирит и макинит ( $\text{FeS}_2$  и  $\text{FeS}$ ). В случае недостатка сульфатов здесь возможны редукация углекислоты и образование метана.