

## Кинетични закономерности при формиране на химичния състав на пресни подземни води в напорни водоносни хоризонти

Стефка Велева

Велева, С.т. 1981. Кинетические закономерности в формировании химического состава пресных подземных вод в напорных водоносных горизонтах. — *Инж. геол. и гидрогеол.*, 11, 19—26.

Получено интегральное уравнение, описывающее процесс формирования химического состава пресных подземных вод в напорных водоносных горизонтах. Выяснен смысл константы этого уравнения при предположении, что суммарный процесс формирования химического состава воды является результатом одновременного протекания двух противоположных процессов — перехода веществ из твердой фазы в жидкую и из жидкой в твердую. Предложен способ определения концентрации насыщения водного раствора отдельными ионными компонентами.

Разработка применена для изучения процесса формирования химического состава вод понтийского напорного водоносного горизонта Ломского артезианского бассейна. Из полученных результатов следует, что суммарная скорость процесса определяется поведением гидрокарбонатного аниона, связанного с ионами кальция и магния, с которыми образует слабо растворимые соли.

Адрес: Высший химико-технологический институт, кафедра физикохимии, 1156 София.

V e l e v a, S. t. 1981. Kinetic Regularities at Formation of the Chemical Composition of Fresh Ground Waters in Pressurized Aquifers. — *Engineering Geology and Hydrogeology*, 11, 19—26.

An-integral equation describing the formation process of the chemical composition of fresh ground waters in pressurized aquifers is obtained. The sense of constants in this equation is elucidated on the base of the precondition that the total formation process of the water chemical composition is a result of the simultaneous passing of two opposite processes — partial transition from solid into liquid phase and deposition of material from the liquid phase on the solid one. A mode for determining the concentrations of saturation of the separate components of water solution is proposed.

The treatment is applied to a study of the formation process of the chemical composition of Pont's pressurized aquifer waters of the Lom's artesian basin. From the data obtained is following that the total process velocity is determined by the hydrocarbon anion behaviour which anion is engaged together with Ca and Mg ions to forms salts soluble poorly.

Address: High Chemical-Technological Institute, Physico-Chemistry Department, 1156 Sofia.

Установяването на общите закономерности на формиране на химичния състав на подземните води е от съществено важно значение както за реша-

ване на сложната проблема за тяхното образуване, така и за разработване на научно обосновани методи за прогноза на потенциалното им замърсяване.

В предишна работа е разгледан процесът на формиране на химичния състав на подземните води в напорни водоносни хоризонти от физикохимичен кинетичен аспект и е получен следният израз за неговата скорост при естествени квазистационарни условия (В е л е в а, 1979):

$$(1) \quad \omega_M = \pm n u_l \frac{dM}{dl},$$

където  $\omega_M$  е скоростта на минерализиране на водата;  $n$  — коефициентът на пористост на водоносната среда;  $u_l$  — линейната скорост на водния поток;  $M$  — общата минерализация на водата;  $l$  — разстоянието от областта на подхранване на подземните води по профилни линии, съвпадащи с посоката на движение на подземния поток.

За който и да е от компонентите на водния разтвор скоростта  $\omega_i$  се определя по аналогичен израз:

$$(2) \quad \omega_i = \pm n u_l \frac{dC_i}{dl},$$

където  $C_i$  е концентрацията на съответния компонент.

Диференциалните уравнения (1) и (2) са интегрирани в завършен вид и са приложени за изучаване на формирането на химичния състав на пресните подземни води на понтския напорен водоносен хоризонт от Ломския артезиански басейн.

## Теоретична част

Химичният състав на водите се формира в динамични условия, при което разтварянето е един от водещите физикохимични процеси. Разтворимостта на различните съединения на даден химичен елемент е основен фактор, който определя неговата роля при формирането на химичния състав на природните води. В процеса на разтваряне съществено значение има размерът на повърхността на твърдото тяло, съставът на разтворителя, който определя концентрацията на насищане, продължителността на контакт на разтворителя с разтварящото се вещество и неговите физични и химични свойства.

Известно е, че скоростта на разтваряне е пропорционална на разликата в концентрациите на наситения разтвор  $C_s$  и изследвания разтвор  $C$ . Това е потвърдено експериментално за твърди тела, газове и стъкловидни тела (М е л в и н-Х ъ ю з, 1962). Кинетиката на процеса разтваряне най-общо може да се опише с уравнението

$$(3) \quad \omega = k(C_s - C),$$

където скоростта на разтваряне  $\omega \equiv dn/Fdt$  се измерва с количеството разтворено вещество за единица време  $dn/dt$  от единица повърхност  $F$ . Коефициентът на пропорционалност  $k$  е равен на скоростта на разтваряне, когато разликата в концентрациите на наситения и изследвания разтвор е равна на единица. Физическият смисъл и конкретният аналитичен израз на този

---

Бележка на редакцията. При обсъждане на статията бяха изказани различни становища. С публикуването ѝ се очаква откриване на творческа дискусия по този съществен проблем на съвременната хидрохимия.

коэффициент зависят от условия, при които протича разтварянето (Здановски й, 1956).

Ако приемем, че главният физикохимичен процес, който определя кинетиката на формиране на химичния състав на пресните води, е разтварянето, общата скорост на минерализиране  $w_M$  става равна на скоростта на разтваряне  $w$ . Същото се отнася и за скоростите на отделните компоненти на водния разтвор  $w_i$ . Освен това в случая с увеличаване на разстоянието от областта на подхранване минерализацията на водата нараства, така че  $dM/dl > 0$ , съответно  $dC_i/dl > 0$ . В съответствие с изложеното за скоростта на сумарния процес на формиране химичния състав на водата можем да запишем

$$(4) \quad w_M = nu_l \frac{dM}{dl} = k_M(M_s - M).$$

За  $i$ -тия компонент на водния разтвор

$$(5) \quad w_i = nu_l \frac{dC_i}{dl} = k_i(C_{s_i} - C_i).$$

Тези уравнения могат лесно да се интегрират чрез разделяне на променливите. В граници от 0 до  $l$  и от 0 до  $C_{s_i}$  интегрираното уравнение за  $i$ -тия компонент приема вида

$$(6) \quad \ln \frac{C_{s_i}}{C_{s_i} - C_i} = \frac{k_i l}{nu_l}.$$

Съответното уравнение за общата минерализация на водата е

$$(7) \quad \ln \frac{M_s}{M_s - M} = \frac{k_M l}{nu_l}.$$

Уравнения (6) и (7) описват разпределението на концентрацията на разтворените във водата вещества при движението на воден поток в напорен водоносен хоризонт.

Аналогичен израз е използван за обработване на лабораторни опитни данни, получени при разтваряне в движещ се разтворител с постоянен обем на дисперсно разпределен гипс в пясъчно-глинести скали, както и при разтваряне на гипс на зърна (Ордовска я, 1957):

$$(8) \quad C = C_s \left( 1 - e^{-\gamma \frac{x}{v_\phi}} \right),$$

където  $v_\phi$  е скоростта на филтрация;  $x$  — дължината на филтрационния път, отчетена от началото на зоната на разтваряне Б. Коэффициентът  $\gamma$  се определя от скоростния коэффициент  $k$ , площта на филтруващото сечение  $\omega$  и от коэффициента на пропорционалност  $a$ , който зависи от размера и формата на частиците на гипса, тяхното съдържание в единица обем, от грунта и степента на достъпност до повърхността на солите от филтрационния поток:

$$(9) \quad \gamma = ka/\omega.$$

Експериментално е потвърдено, че уравнение (8) напълно удовлетворително описва процеса на нарастване на концентрацията на разтворения гипс във водата в зоната на разтваряне Б при филтрация в пореста среда.

Опитно и чрез изчисления е показано, че зоната Б, в която протича разтварянето, може да бъде разделена на две части — къса подзона Б<sub>1</sub>, където

разтварянето е много интензивно и концентрациите в течната и твърда фаза рязко се повишават, и дълга подзона  $B_2$ , където разтварянето е твърде малко и концентрациите на разтварящата се сол в двете фази нарастват много бавно по течение на потока (В е р и г и н, Ш е р ж у к о в, 1969).

Изложеното следва да се счита като потвърждение в лабораторни условия на уравнение (6) за разпределението на концентрацията на  $i$ -тия компонент по направление на потока в течната фаза при напорен водоносен хоризонт.

Подобни на (6) уравнения, изразяващи експоненциално разпределение на концентрацията, са получени теоретично на основата на представите на конвективната дифузия при разглеждане на процеса на разтваряне и измиване на соли при филтрация на подземни води в засолените скали (В е р и г и н, 1957). В случая обаче условието за постоянно количество на водния поток е неприложимо, поради което аналогията с уравнение (6) е формална.

Представява интерес потвърждаването на уравнения (6) и (7) в условията на природен експеримент. За целта в настоящата работа се предлага метод за определяне на константите  $k_i$  и  $k_M$  и на концентрациите на насищане  $C_{si}$  и  $M_s$  от опитни данни за разпределението на концентрационния състав на напорни подземни води в естествени динамични условия при установено квазистационарно състояние. Прилага се уравнение (6) или (7) за две различни разстояния  $l_1$  и  $l_2$  от областта на подхранване на водата, където концентрациите на  $i$ -тия компонент във водния разтвор са съответно  $C_1$  и  $C_2$ , а общата минерализация на водата — съответно  $M_1$  и  $M_2$ :

$$(10) \quad \ln \frac{C_{si}}{C_{st} - C_1} = \frac{k_i l_1}{nu_i}$$

$$(11) \quad \ln \frac{C_{si}}{C_{st} - C_2} = \frac{k_i l_2}{nu_i}$$

Чрез почленно делене и антилогаритмуване стигаме до уравнението

$$(12) \quad [C_{si}/(C_{st} - C_1)]^{l_2/l_1} = C_{st}/(C_{st} - C_2).$$

Това уравнение лесно може да се реши по отношение на  $C_{si}$ , ако дадем конкретна стойност на съотношението  $l_2/l_1$ . Така например ако  $l_2/l_1 = 2$ , за  $C_s$  получаваме

$$(13) \quad C_{si} = C_1^2 / (2C_1 - C_2).$$

След като е известна концентрацията на насищане за дадения компонент, определянето на константата  $k_i$  може да се извърши по уравнение (6).

Тези изводи са валидни и за общата минерализация на водата. Аналогично на (13) за  $M_s$  получаваме

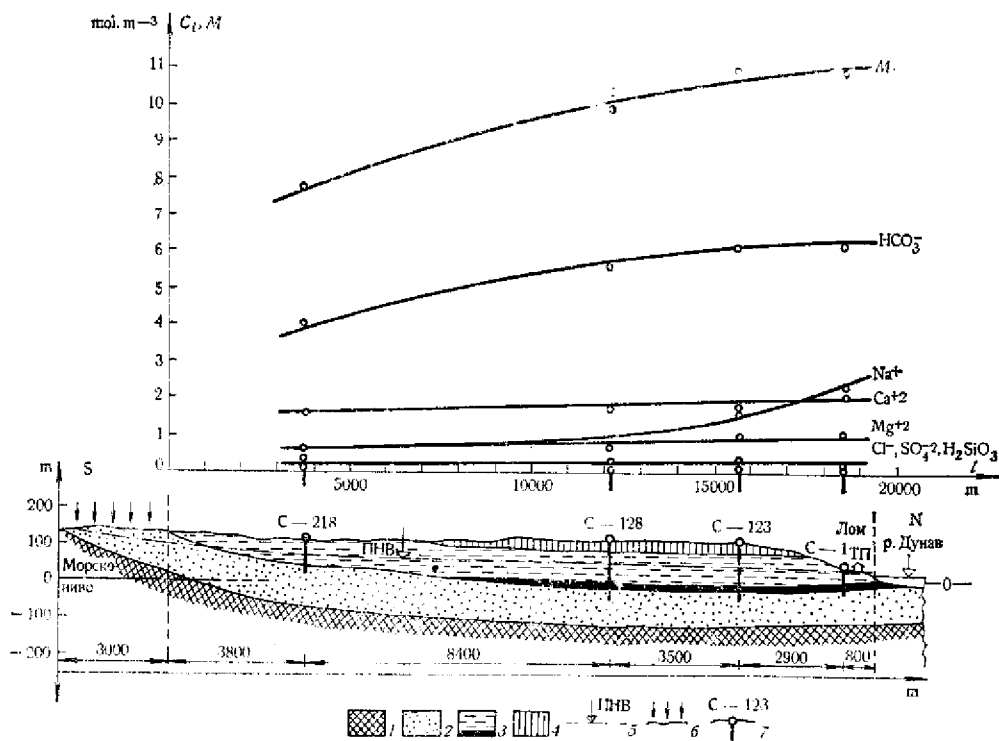
$$(14) \quad M_s = M_1^2 / (2M_1 - M_2).$$

Константата  $k_M$  се определя съгласно с уравнение (7).

## Експериментални резултати и дискусия

Изложената разработка е приложена за изучаване на процеса на формиране химичния състав на водите на понтския напорен водоносен хоризонт от Ломския артезиански басейн в Северозападна България. Водоносният хоризонт дренира подземните си води в р. Дунав, а областта на подхранването му, която се разкрива на повърхността, достига до 20 km на юг. Дебелината на

водоносния хоризонт е от 50 до 100 m при дълбочина на залегане от 0 до 140 m. Изграден е от дребно- и средно-зърнести кварцови пясъци, които в дълбочина стават по-фини и по-глинести. Коэффициентът на филтрация варира в границите от 7,8 до 65,6 m.d<sup>-1</sup> (средна уравновесена стойност 25,8



Фиг. 1

1 — мезот-долипоптийски водоупорен хоризонт; 2 — понтийски напорен водоносен хоризонт; 3 — дак-левантски водоносен комплекс в долната част водоупорен с лигнитния въглища; 4 — лъос; 5 — пиезометрично ниво на понтийския водоносен хоризонт; 6 — област на инфилтрационяно подхранване; 7 — проучвателен сондаж, номер (по материали на Ив. Станев, 1958)

Fig. 1

1 — Meothian-earlyponthian impermeable bed; 2 — Ponthian aquifer; 3 — Dacian-levantian water-bearing complex, impermeable in its low part, with lignite coal seam; 4 — Loess; 5 — Piezometric level of ponthian aquifer; 6 — Recharge area; 7 — Prospecting well — number (according to Iv. Stanev's materials)

m.d<sup>-1</sup>). Водното количество, което постъпва в областта на подхранване на водоносния хоризонт, се приема равно на изтичащото в областта на дрениране. Температурата и налягането на водата се движат в тесни граници (от 16 до 19°C и от 0,5 до 0,65 MPa) и се приемат приблизително за постоянни величини. Използувани са данни за химичния състав на водите от четири сондажа, разположени сравнително равномерно от юг на север към р. Дунав по профилна линия с дължина над 18 km\*. Общата минерализация на водите е в граници от 400 до 600 mg/dm<sup>3</sup>, поради което влиянието на йонната сила на разтвора е пренебрегнато.

На фиг. 1 е показано изменението на концентрациите на отделните йонни компоненти и на общата минерализация на водата от областта на подхранване до областта на дрениране по профилна линия, която съвпада с посо-

\* Непубликувани материали на Ив. Станев; химични анализи, извършени от Н Савова.

Таблица 1  
Table 1

$l_2/l_1$	$C_{Si} (M_S), \text{mol. m}^{-3}$				
	$\text{HCO}_3^-$	$\text{Ca}^{+2}$	$\text{Mg}^{+2}$	$\text{Na}^+$	$M$
12200/6100	6,56	1,96	0,82	—	10,23
15700/7850	6,71	1,90	0,94	13,30	11,92
18600/9300	6,70	1,90	0,93	17,40	11,65

ката на движение на подземния поток. От нея се вижда, че най-съществено е изменението в концентрациите на  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  и  $\text{Na}^+$ , докато  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$  и  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  практически не се променят.

В табл. 1 са представени стойностите на концентрациите на насищане за отделните йони и за общата минерализация на водата, изчислени съгласно с уравнения (13) и (14) при три различни двойки дължини  $l_1$  и  $l_2$ , които отговарят на условието  $l_2/l_1=2$ . Тези разстояния са подбрани така, че да съвпадат или да бъдат по възможност най-близо до опитните точки. Получените резултати за отделните компоненти на водния разтвор, както и за общата минерализация на водата са близки по стойност, както изисква изложената теоретична постановка на въпроса. Различните съчетания на главните компоненти, които определят химичния състав на водата, са от значение за тяхната разтворимост. В случая се вижда, че концентрациите на хидрокарбонатните, калциевите и магнезиевите йони се доближават до техните пределни стойности на насищане, докато концентрацията на натриевите йони е много по-малка от тази стойност (табл. 1 и фиг. 1).

Таблица 2  
Table 2

$l, \text{m}$	$k_i (k_M) \cdot 10^6 \text{ d}^{-1}$				
	$\text{HCO}_3^-$	$\text{Ca}^{+2}$	$\text{Mg}^{+2}$	$\text{Na}^+$	$M$
7850	4,48	11,59	7,56	0,152	4,51
12200	4,48	8,69	4,76	0,173	4,51
15700	4,51	—	5,91	0,134	4,51
18600	4,54	—	5,33	0,161	4,39
Средно	4,50	10,14	5,89	0,155	4,48

В табл. 2 са показани стойностите на константите  $k_i (k_M)$ , изчислени по уравнения (6) и (7) при четири различни разстояния от областта на подхранване на подземните води. Стойностите за отделните компоненти варират в тесни граници, което също е в съгласие с теоретичната постановка на разглеждания процес. Прави впечатление фактът, че  $k_{\text{Na}^+}$  е близо с два порядъка по-малка в сравнение с останалите константи, които са от един и същ порядък и са близки по стойност. При това за  $\text{HCO}_3^-$  и за общата минерализация на водата тези константи са равни. Тълкуването на този резултат води до извода, че сумарната скорост на процеса на формиране химичния

състав на водата в случая се определя преди всичко от поведението на хидрокарбонатния анион.

Ще се опитаме да изясним физическия смисъл на константите  $k_i$  и  $k_M$ , като си послужим със следния модел на процеса разтваряне. Ще разгледаме едно твърдо вещество в контакт с течност, в която то може да се разтваря. Ако означим с  $n_0$  броя молекули на единица повърхност от твърдото тяло, а с  $W$  — вероятността една молекула за единица време да премине в течната фаза, броят молекули, които напускат повърхността  $F$  за единица време, ще бъде

$$(15) \quad \frac{dN}{dt} = n_0FW - k_sCF,$$

където произведението  $k_sCF$  е равно на скоростта, с която молекулите на разтвореното вещество се отлагат обратно на повърхността на твърдото тяло от разтвора с концентрация  $C$ . Очевидно  $k_s$  представлява скоростната константа на този процес. При равновесие  $dN/dt=0$  следователно разтворимостта на твърдото вещество или концентрацията на насищане  $C_s$  ще се окаже равна на

$$(16) \quad C_s = n_0W/k_s.$$

Като се вземе пред вид (16), за  $dN/dt$  се получава

$$(17) \quad \frac{dN}{dt} = k_sF(C_s - C).$$

Освен това  $dN = VdC$ , където  $V$  е обемът на течната фаза. В резултат се достига до следния израз за скоростта на разтваряне:

$$(18) \quad w \equiv \frac{dC}{dt} = k_s \frac{F}{V} (C_s - C).$$

При сравняване на този израз с уравнение (3) се вижда, че константата  $k$  е пропорционална на скоростната константа на обратния на разтварянето процес — отлагане на разтвореното вещество върху повърхността на твърдата фаза. Следователно константите  $k_i$  и  $k_M$  в уравнения (8) и (9) характеризират скоростта на отлагане на йонните компоненти от водния разтвор, доколкото сумарният процес на формиране на химичния състав на водата може да се разглежда като резултат от едновременното протичане на два противоположни процеса — преминаване на вещество от твърдата фаза в течната и отлагане на вещество от течната върху твърдата фаза.

В такъв случай изчисленияте от нас стойности за константите  $k_i$  на отделните йони намират правдоподобно обяснение. Хидрокарбонатните аниони са ангажирани с калциевите и магнезиевите катиони, доколкото те образуват с тях слабо разтворими соли. Тяхното поведение се обуславя от съответната разтворимост на калциевите и магнезиевите карбонати и хидрокарбонати, която е от един и същ порядък (П о с о х о в, 1969, 1975). Съответните константи за отделните йони, изчислени от нас, също са от един и същ порядък. В подкрепа на тази представа ще приведем и следния пример. Съотношението между разтворимостите на  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$  в дестилирана вода при  $18^\circ\text{C}$  е приблизително 1:2, а скоростната константа на отлагането на калциевите йони от разтвора е около два пъти по-голяма от  $k_{\text{Mg}^{+2}}$ . Всички натриеви соли притежават значително по-висока разтворимост, поради което константата  $k_{\text{Na}^+}$ , която характеризира процеса на отлагане на натриевите йони от водния разтвор, е много по-малка по стойност.

## Заклучение

Настоящата разработка третира процеса на формиране на химичния състав на пресни подземни води в напорни водоносни хоризонти при естествени динамични условия и установено квазистационарно състояние. Получено е интегрално уравнение за разпределението на минерализацията и на макрокомпонентния състав на водите в зависимост от разстоянието до областта на тяхното подхранване в посока на движение на подземния поток. Уравнението е изведено при предпоставка, че основният физикохимичен процес, отговорен за минерализирането на водата, е разтварянето. Предложен е начин за определяне на концентрациите на насищане на отделните йонни компоненти на водния разтвор. Изяснен е смисълът на константата в интегралната форма на уравнението на основа на предпоставката, че сумарният процес на формиране на химичния състав на водата е резултат от едновременното протичане на два противоположни процеса — преминаване на вещество от твърдата фаза в течната и отлагането му от течната върху твърдата фаза.

Получените резултати за разгледания конкретен случай в понтския водоносен хоризонт потвърждават теоретичната постановка. От тях следва, че сумарната скорост на процеса на формиране на химичния състав на водата се определя от поведението на хидрокарбонатните йони, които са ангажирани с йоните на калция и магнезия, с които образуват слабо разтворими соли. Концентрациите на тези йони във водата се доближават до техните пределни стойности на насищане, а константите, характеризиращи скоростта на отлагането им от разтвора, са от един и същ порядък.

С изключение на натрия процесът на разтваряне за останалите йонни компоненти на водния разтвор може да се счита като протичащ в подзона  $B_2$  от активната зона на разтваряне Б.

## Л и т е р а т у р а

- В е л е в а, С. т. 1979. Кинетика на процеса на формиране на химичния състав на напорни подземни води. — Докл. БАН, 32, № 7.
- В е р и г и н, Н. Н. 1957. — В: *Растворение и выщелачивание горных пород*. М., ГИ ЛСА, с. 84.
- В е р и г и н, Н. Н., Б. С. Ш е р ж у к о в. 1969. *Развитие исследований по теории фильтрации в СССР*. М., Наука, с. 237.
- З д а н о в с к и й, А. Б. 1956. *Кинетика растворения природных солей в условиях вынужденной конвекции*. Л., ГНТИ ХЛ.
- М е л в и н-Х ю з, Е. А. 1962. *Физическая химия*. П. М., ИИЛ.
- О р а д о в с к а я, А. Е. 1957. — В: *Растворение и выщелачивание горных пород*. М., ГИ ЛСА, с. 46.
- П о с о х о в, Е. В. 1969. *Формирование химического состава подземных вод*. Л., Гидромет. издательство.
- П о с о х о в, Е. В. 1975. *Общая гидрогеохимия*. Л. Недра.

Одобрена на 9. IV. 1979 г.

Accepted April 9, 1979



# Kinetic Regularities at Formation of the Chemical Composition of Fresh Ground Waters in Pressurized Aquifers

*Stefka Veleva*

(S u m m a r y)

The process of formation of the chemical composition of fresh underground waters in having pressure aquifers is exposed. An integral equation for the water mineralization distribution in dependence on the distance to their feeding area following underground water flow direction is obtained. It is deduced at the precondition that the basic process for the water mineralizing is the dissolving. A mode for determining the concentrations of saturation of separate ion components of the water solution is proposed. Clarified is the sense of the constant in the integral form of the equation on the precondition base that the total process of formation of the water chemical composition is a result of two occurring simultaneously opposite processes -- partial transitions from the solid into the liquid phase and deposition of material from the liquid phase on the solid one.

The results obtained for the case treated concerning a Pont's aquifer in the Lom's artesian basin support the theoretical formulation. It follows that the total velocity of the process of formation of the water chemical composition is determined in the case considered by the behaviour of the hydrocarbonate ion which is engaging Ca and Mg ions and forming with them salts having a poor solubility. The concentrations of these ions in the water is near their limit values of saturation, and the constants characterizing their precipitation velocity in the solution are of the same order. All sodium salts have a considerable solubility and because of that the constant characterizing the velocity of the sodium ions solubility is much smaller.