

НОВЫЙ ТИП ДИАГРАММ распределения растворимых и нерастворимых форм алюминия В НАТУРАЛЬНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМАХ

Присутствие алюминия в природных водных системах представляет особый интерес, поскольку различные формы Al различаются по токсичности. В данной работе проанализированы формы Al в природной воде в равновесии с гиббситом. Представлен новый тип диаграмм, которые количественно описывают распределение форм Al в гетерогенных водных системах. Новый тип диаграмм может быть использован для интерпретации данных в рамках программ по мониторингу качества вод.

Введение

Химические формы нахождения алюминия в кислых натуральных водах весьма многообразны, поскольку Al^{3+} образует комплексы с OH^- , SO_4^{2-} , F^- и органическими соединениями. Здесь могут также содержаться следовые количества фосфатных комплексов и полиядерных частиц Al. Известно, что различные химические формы алюминия обладают различной степенью токсичности на живые организмы в природных водах [1-8]. Следовательно, определение только общей концентрации иона алюминия имеет низкое практическое значение. К тому же алюминий может играть токсическую роль в ряде болезней человека [3, 5].

Идеальным способом была бы идентификация и количественное определение химических форм алюминия *in situ*, без влияния на химические равновесия в системе. Однако это практически невыполнимо. В настоящее время существуют два общих способа выполнения данной задачи: (1) экспериментальное определение отдельных химических форм по их реакциям с определенными реагентами с известными физическими и химическими свойствами; (2) расчет их распределения на основе термодинамического

анализа и измерения общих или равновесных концентраций металла и наиболее важных лигандов. Химическое моделирование представляет собой уникальный метод для предсказания и понимания поведения алюминия в водных системах. Тем не менее, большинство компьютерных моделей включают в себя только неорганические моноядерные химические формы алюминия, пренебрегая образованием полиядерных и органических частиц алюминия [2]. В помощь исследователям равновесия и спецификация отдельных химических форм алюминия изображаются в виде различных диаграмм, в основном диаграмм распределения или преобладания [4, 7, 9]. Отметим также, что природные воды находятся в равновесии с минералами, как, например, гиббсит, которые контролируют концентрацию алюминия в определенных пределах в зависимости от их устойчивости в данных условиях. Следовательно, необходимо рассматривать натуральные воды не отдельно, как монофазные системы, а обязательно совместно с твердыми фазами. Иными словами, природные воды в равновесии с минералами являются, по сути, гетерогенными системами.

Цель настоящей работы состояла в термодинамическом анализе и графическом изображении распределения различных химических форм алюминия как в насыщенном водном растворе, так и в твердой фазе. Изначально сделаем несколько допущений, аналогичных [2].

1. Изучаемые системы находятся в устойчивом состоянии химического равновесия, т.е. кинетические факторы, изменяющиеся со временем, исключены.

И. Повар*,

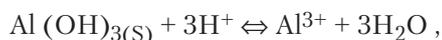
доктор химических наук,
заведующий лабораторией
Института химии
АН Республики
Молдова

В. Русу,

доктор химических наук, главный
научный сотрудник
Института химии
АН Республики
Молдова

* Адрес для корреспонденции: ipovar@yahoo.ca

2. Натуральные воды являются разбавленными растворами с низкой ионной силой.
 3. Натуральная вода находится в равновесии с минеральной фазой гиббсит таким образом, что равновесная концентрация иона алюминия $[Al^{3+}]$ может быть оценена как функция рН, используя следующую взаимосвязь:



$$[Al^{3+}] = K_S [H^+]^3$$

где K_S – константа равновесия (произведение растворимости).

4. Равновесные реакции с участием Fe и Mn не включены в модель по ряду причин (большая часть этих металлов может присутствовать в виде мономерных частиц, либо как коллоидные оксиды, принимающие участие в сложных окислительно-восстановительных реакциях; их химический состав в кислых водах остается до сих пор неопределенным из-за отсутствия количественной информации относительно взаимодействия между формами Fe и Mn).

5. Органические вещества в природных водах присутствуют в виде трехосновных кислот, в то время как обнаружены две химические формы алюминий – органическое вещество.

6. Не учитывается адсорбция анионов (F^- и SO_4^{2-}).

7. Al-фосфатные комплексы можно представить в виде $AlH_2PO_4^{2+}$, а Al-силикатными комплексами можно пренебречь.

Графическое изображение сложных химических равновесий обладает большой информативностью и компактностью. Техника построения диаграмм, указывающих области выпадения твердых фаз, подробно рассмотрена автором [4]. Однако такие диаграммы имеют преимущественно качественный характер и мало пригодны для количественных оценок. В данной работе для графического изображения равновесий в природных водах, содержащих минеральную фазу гиббсит, предлагается новый тип диаграмм. Их построение основано на уравнениях материального баланса (МБ) в рамках метода остаточных концентраций (ОК) [10] и термодинамическом определении границ устойчивости твердой фазы [11-14]. Системы, состоящие из жидкой и твердой фаз, в которых протекает одновременно ряд химических реакций, будем называть гетерогенными, а построенные здесь диаграммы, соответственно, диаграммами гетерогенных химических равновесий (ДГХР). Такие диаграммы внешне похожи на диаграммы распределения

для гомогенных (однофазных) систем [9], однако принцип их построения коренным образом отличается от последних.

Материалы и методы исследования

Помимо процесса растворения гиббсита,



$$K_S = [Al^{3+}][H^+]^{-3} \quad (1)$$

рассмотрим набор возможных равновесий в системе «минеральная фаза – натуральная вода», представленный в *табл. 1*.

Таблица 1

Константы равновесия и значения энтальпий ΔH [2]

Уравнения реакций	$\log K$	ΔH , кал·моль ⁻¹	Символ
$Al^{3+} + H_2O = AlOH^{2+} + H^+$	-4,99	11900	K_1
$Al^{3+} + 2H_2O = Al(OH)_2^+ + 2H^+$	-10,00	22000	K_2
$Al^{3+} + 4H_2O = Al(OH)_4^- + 4H^+$	-23,00	44060	K_4
$Al(OH)_3(S) + 3H^+ = Al^{3+} + 3H_2O$	9,35	-22800	K_S
$Al^{3+} + F^- = AlF^{2+}$	7,02	1100	K_{f1}
$Al^{3+} + 2F^- = AlF_2^+$	12,76	2000	K_{f2}
$Al^{3+} + 3F^- = AlF_3$	17,03	2500	K_{f3}
$Al^{3+} + 4F^- = AlF_4^-$	19,73	2200	K_{f4}
$Al^{3+} + 5F^- = AlF_5^{2-}$	20,92	1800	K_{f5}
$Al^{3+} + SO_4^{2-} = AlSO_4^+$	3,01	2150	K_{S1}
$Al^{3+} + 2SO_4^{2-} = Al(SO_4)_2^-$	4,90	2840	K_{S2}
$Al^{3+} + Org^{3-} = AlOrg$	8,39	-1	K_{O1}
$Al^{3+} + H^+ + Org^{3-} = AlHOrg^+$	13,09	-	K_{O2}
$Org^{3-} + H^+ = HOrg^{2-}$	6,83	-	K_{g1}
$Org^{3-} + 2H^+ = H_2Org^-$	12,73	-	K_{g2}
$Org^{3-} + 3H^+ = H_3Org$	14,49	-	K_{g3}
$H^+ + F^- = HF$	3,17	3460	K_{HF}
$H_2O = H^+ + OH^-$	-14,00	13340	K_W
$2Al^{3+} + 2H_2O = Al_2(OH)_2^{4+} + 2H^+$	-6,3	-	K_{P1}
$3Al^{3+} + 4H_2O = Al_3(OH)_4^{5+} + 4H^+$	-12,1	-	K_{P2}
$Al^{3+} + H_2PO_4^- = AlH_2PO_4^{2+}$	3,1	-	K_{PO4}
$PO_4^{3-} + H^+ = HPO_4^{2-}$	12,0	-	$K_{PO4,1}$
$PO_4^{3-} + 2H^+ = H_2PO_4^-$	19,21	-	$K_{PO4,2}$
$PO_4^{3-} + 3H^+ = H_3PO_4$	21,36	-	$K_{PO4,3}$
$CO_3^{2-} + H^+ = HCO_3^-$	10,33	3617	K_{C1}
$O_3^{2-} + 2H^+ = H_2CO_3$	16,68	5864	K_{C2}

Знак «-» указывает на отсутствие экспериментальных данных.

Условия МБ в данной системе могут быть сформулированы на основе метода ОК, уравнения (4)–(10) [10, 15]. Для удобства записи зарядов частиц были опущены. Величины C_i^0 и C_i^r в уравнениях (4)–(9) представляют собой, соответственно, аналитические и остаточные концентрации компонента i в рассматриваемой гетерогенной системе [10]. В уравнении (10) через C_{H^0} обозначен избыток ионов H^+ по отношению к гидроксил-ионам в двухфазной смеси $C_{H^0} = -C_{OH^0}$ [10]. Из стехиометрического состава гиббсита $Al(OH)_3(S)$ следует соотношение:

$$3 = \Delta C_{OH} / \Delta C_{Al} \quad (2)$$

Кроме того, в рамках метода ОК справедливы соотношения: $\Delta C_{OH} = -\Delta C_H$ и $C_{OH^r} = -C_{H^r}$. С учетом данных соотношений, уравнение (10), имеет вид:

$$C_{H^0} = -3\Delta C_{Al} + C_{H^r} \quad (3)$$

Равновесная концентрация иона алюминия $[Al^{3+}]$ определяется из константы равновесия K_S (1). С учетом уравнений закона действующих масс (ЗДМ) и соотношения (2) из уравнений условий МБ (4)–(7) и (9) при заданном значении рН получаем систему из пяти уравнений с пятью неизвестными, $[F]$, $[Org]$, $[SO_4]$, $[PO_4]$ и ΔC_{Al} (уравнения 11–15), которая легко решается известными численными методами:

При помощи вышерассмотренных комбинированных уравнений ЗДМ и МБ можно рассчитать диаграммы распределения иона алюминия в твердой фазе и комплексных частиц в жидкой фазе (водном растворе), то есть диаграммы ДГХР.

Введем следующие уравнения для расчета парциальных мольных долей частиц γ_i в гетерогенной системе, где протекают одновременно реакции, представленные в табл. 1:

$$C_{Al}^0 = C_{Al}^r + \Delta C_{Al} = \sum_{i=1} \sum_{j=0} i [Al_i(OH)_j] + \sum_{j=1} [AlF_j] + [AlSO_4] + [Al(SO_4)_2] + [AlOrg] + [AlHOrg] + [AlH_2PO_4] + \Delta C_{Al} \quad (4)$$

$$C_F^0 = [F] + [HF] + \sum_{j=1} j [AlF_j] \quad (5)$$

$$C_{SO_4}^0 = [SO_4] + [AlSO_4] + 2[Al(SO_4)_2] \quad (6)$$

$$C_{Org}^0 = \sum_{m=0} [H_mOrg] + [AlHOrg] + [AlOrg] \quad (7)$$

$$C_{CO_3}^0 = [CO_3] + [HCO_3] + [H_2CO_3] \quad (8)$$

$$C_{PO_4}^0 = \sum_{l=0} [H_lPO_4] + [AlH_2PO_4] \quad (9)$$

$$C_H^0 = C_H^r + \Delta C_H = [H] - [OH] - \sum_{i=1} \sum_{j=1} j [Al_i(OH)_j] + [AlHOrg] + 2[AlH_2PO_4] + [HF] + \sum_{m=1} m [H_mOrg] + \Delta C_H + [HCO_3] + 2[H_2CO_3] + \sum_{j=1} j [H_jPO_4] \quad (10)$$

$$C_{Al}^0 = K_S \sum_{i=1} \sum_{j=0} i K_{ij} [H]^{3i-j} + K_S [H]^3 \sum_{j=1} K_{f,j} [F]^j + K_S K_{S1} [H]^3 [SO_4] + K_S [H]^3 K_{S2} [SO_4]^2 + K_S K_{O1} [H]^3 [Org] + K_S K_{O2} [H]^4 [Org] + K_S K_{PO_4} [H]^5 [PO_4] + \Delta C_{Al} \quad (11)$$

$$C_F^0 = [F] + K_{HF} [H][F] + K_S [H]^3 \sum_{j=1} j K_{f,j} [F]^j \quad (12)$$

$$C_{SO_4}^0 = [SO_4] + K_S [H]^3 K_{S1} [SO_4] + 2K_S [H]^3 K_{S1} [SO_4]^2 \quad (13)$$

$$C_{Org}^0 = [Org] + [Org] \sum_{m=1} K_{g,m} [H]^m + [Org] K_S [H]^3 K_{O1} + [Org] K_S K_{O2} [H]^4 \quad (14)$$

$$C_{PO_4}^0 = [PO_4] + [PO_4] \sum_{l=1} K_l [H]^l + [PO_4] K_S K_{PO_4} [H]^5 \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \gamma_S &= \frac{\Delta C_{Al}}{C_{Al}^0}, \gamma_{tot} = \frac{C_{Al}^r}{C_{Al}^0}, \gamma_{Al} = \frac{[Al]}{C_{Al}^0}, \\ \gamma_{ij} &= \frac{i [Al_i(OH)_j]}{C_{Al}^0}, \gamma_{f,j} = \frac{[AlF_j]}{C_{Al}^0}, \\ \gamma_{O1} &= \frac{[AlOrg]}{C_{Al}^0}, \gamma_{O2} = \frac{[AlHOrg]}{C_{Al}^0}, \\ \gamma_{S1} &= \frac{[AlSO_4]}{C_{Al}^0}, \gamma_{S2} = \frac{[Al(SO_4)_2]}{C_{Al}^0}, \\ \gamma_{PO_4} &= \frac{[AlH_2PO_4]}{C_{Al}^0} \end{aligned} \quad (16)$$

Здесь подстрочный индекс "tot" обозначает сумму мольных долей всех растворимых частиц. Если сравнить уравнения (16) с уравнениями (3) и (9), можно убедиться в справедливости уравнения:

$$\gamma_S + \gamma_{tot} = \gamma_S + \gamma_{Al} + \sum_{i=1} \sum_{j=1} \gamma_{ij} + \sum_{j=1} \gamma_{f,j} + \gamma_{O1} + \gamma_{O2} + \gamma_{S1} + \gamma_{S2} + \gamma_{PO_4} \quad (17)$$

По внешнему виду ДГХР похожи на диаграммы распределения частиц в гомогенном растворе. Последние обычно строят в координатах γ_i (рН), поскольку в отсутствие полиядерных комплексов мольные доли частиц γ_i в водном растворе (как правило, обозначаемые в литературе через f или α) являются функциями только от рН раствора и не зависят от исходных концентраций компонентов. В случае гетерогенных равновесий мольные доли частиц зависят также от исходного состава смеси и, при заданном

значении рН, являются функциями пяти переменных

$$\gamma_i = f(C_{Al}^0, C_F^0, C_{SO_4}^0, C_{Org}^0, C_{PO_4}^0).$$

В данном случае диаграммы целесообразно строить в координатах (γ_i, pH) , фиксируя значения всех остальных переменных.

Процедура построения ДГХР включает следующие необходимые этапы:

1) Термодинамический расчет области устойчивости гиббсита. Для этого значения определяются изменения энергии Гиббса сложного процесса, в котором протекают одновременно реакции, представленные в табл. 1, по уравнению [11–14]:

$$\Delta G_{tot} = -RT \ln \frac{C_{Al}^r}{C_{Al}^0} = -RT \ln \gamma_{tot} \quad (18)$$

$$\Delta G_{tot} = -RT \ln(1 - \gamma_S)$$

Твердая фаза $Al(OH)_3(s)$ устойчива при $\Delta G_{tot} > 0$. Условие $\Delta G_{tot} = 0$ соответствует началу его растворения (осаждения).

2) Рассчитываются мольные доли γ_i всех химических форм, содержащих ион алюминия по уравнениям (16) в определенной в предыдущем этапе области устойчивости гиббсита.

3) Для полноты картины вне этой области, т.е. для гомогенного водного раствора, мольные доли рассчитываются по обычным уравнениям для построения диаграмм распределения [9]. В этом случае значения γ не будут зависеть от исходных концентраций взятых компонентов в условиях образования только мономерных комплексных частиц.

Заметим, что при помощи мольной доли твердой фазы γ_S для заданной исходной концентрации иона алюминия C_{Al}^0 можно рассчитать количество образующейся твердой фазы:

$$\Delta C_{Al} = \gamma_S C_{Al}^0 \quad (19)$$

Результаты и их обсуждение

Общеизвестно, что рН насыщенного раствора является один из важнейших факторов (*master variable*), влияющим на распределение малорастворимого гидроксида алюминия, а также его неорганических и органических форм. На рис. 1–3 приведены результаты расчета зависимости изменения энергии Гиббса от рН в системе насыщенный водный раствор – гиббсит при различных концентрациях отдельных компонентов исследуемых природных вод. Диаграммы ΔG_{tot} (рН) позволяют легко определить

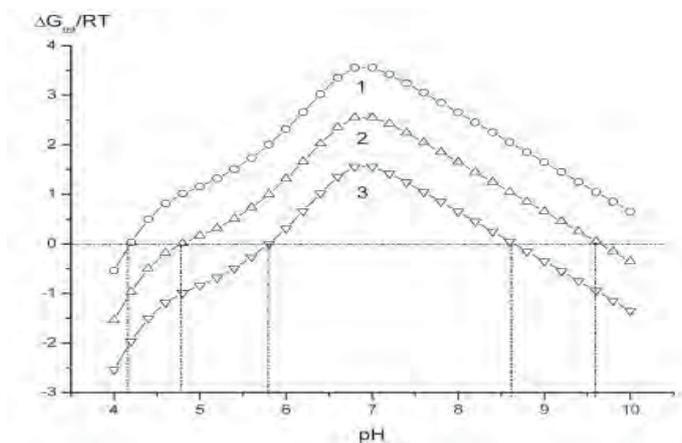


Рис. 1. Зависимость изменения энергии Гиббса от рН в системе насыщенный водный раствор – гиббсит. Концентрации (моль/дм³): $C_{Org}^0, C_{PO_4}^0, C_{SO_4}^0 = 1 \cdot 10^{-4}, C_F^0 = 5 \cdot 10^{-6}, C_{Al}^0: 1 - 1 \cdot 10^{-3}, 2 - 1 \cdot 10^{-4}, 3 - 1 \cdot 10^{-5}$.

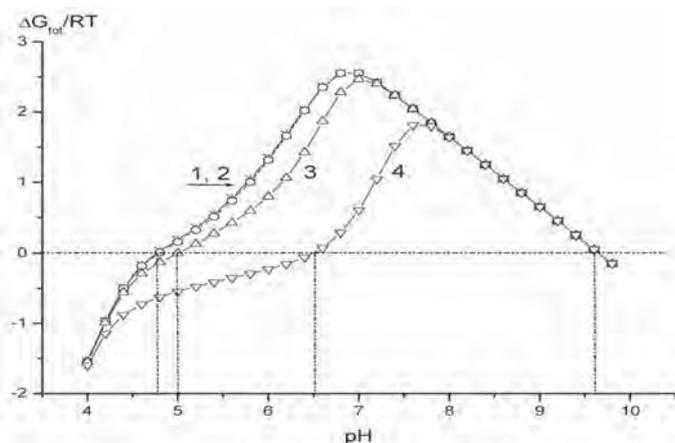


Рис. 2. Зависимость изменения энергии Гиббса от рН в системе насыщенный водный раствор – гиббсит. Концентрации (моль/дм³): $C_{Al}^0, C_{Org}^0, C_{PO_4}^0, C_{SO_4}^0 = 1 \cdot 10^{-4}, C_F^0: 1 - 5 \cdot 10^{-7}, 2 - 5 \cdot 10^{-6}, 3 - 5 \cdot 10^{-5}, 4 - 5 \cdot 10^{-4}$.

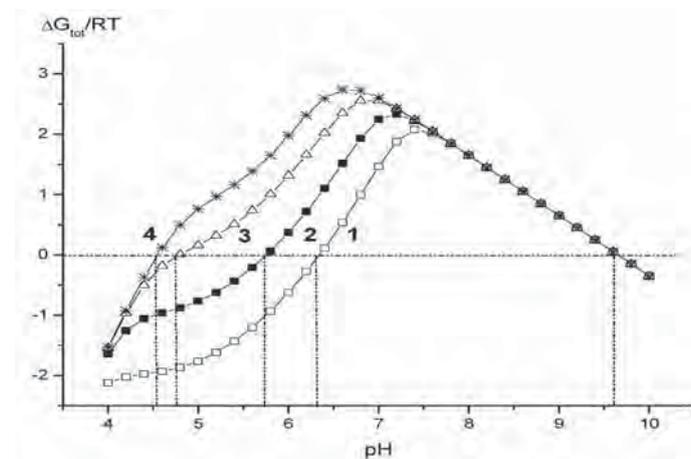


Рис. 3. Зависимость изменения энергии Гиббса от рН в системе насыщенный водный раствор – гиббсит. Концентрации (моль/дм³): $C_{Al}^0, C_{PO_4}^0, C_{SO_4}^0 = 1 \cdot 10^{-4}, C_F^0 = 5 \cdot 10^{-6}, C_{Org}^0: 1 - 1 \cdot 10^{-2}, 2 - 1 \cdot 10^{-3}, 3 - 1 \cdot 10^{-4}, 4 - 1 \cdot 10^{-5}$.

области устойчивости гиббсита. Анализ данных, представленных на *рис. 1*, показывает, что с увеличением общей (аналитической) концентрации алюминия C_{Al}^0 область термодинамической устойчивости гиббсита значительно сужается.

Большое влияние на растворимость гиббсита оказывает также присутствие значительных количеств неорганического лиганда, фторид-иона F^- (*рис. 2*), а также органического лиганда Org^{3-} (*рис. 3*).

ДГХР для исследуемой системы при различных концентрациях иона алюминия изображены на *рис. 4*.

Такие диаграммы наглядно отражают распределение различных химических форм алюминия как в твердой фазе, так и в насыщенном растворе. Видно, что при значении рН растворения-образования твердой фазы молярные доли растворимых форм алюминия изменяются довольно резко. Для рассматриваемых общих концентраций алюминия C_{Al}^0 в кислой и нейтральной средах равновесные концентрации мономерных и полиядерных гидроксокомплексов алюминия малы (*рис. 4a-4c*). Доля свободного иона алюминия растет с увеличением C_{Al}^0 в сужающейся области значений рН насыщенного раствора. С возрастанием аналитической концентрации иона алюминия сужается область существования анионного гидроксокомплекса $Al(OH)_4^-$, который становится преобладающей формой в гетерогенной системе в слабощелочных и щелочных средах. Для значений $C_{Al}^0 < 1 \cdot 10^{-3}$ М в кислых и слабокислых средах из растворимых форм преобладают $AlOrg$ и $AlHOrg^+$. При концентрации $C_{Al}^0 = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ ощутимый вклад вносят фторидные комплексы алюминия AlF_2^{2+} и AlF_2^+ . Отметим, что приведенные здесь диаграммы значительно отличаются от диаграмм [2], поскольку авторы цитируемой работы рассматривали распределение неорганических и

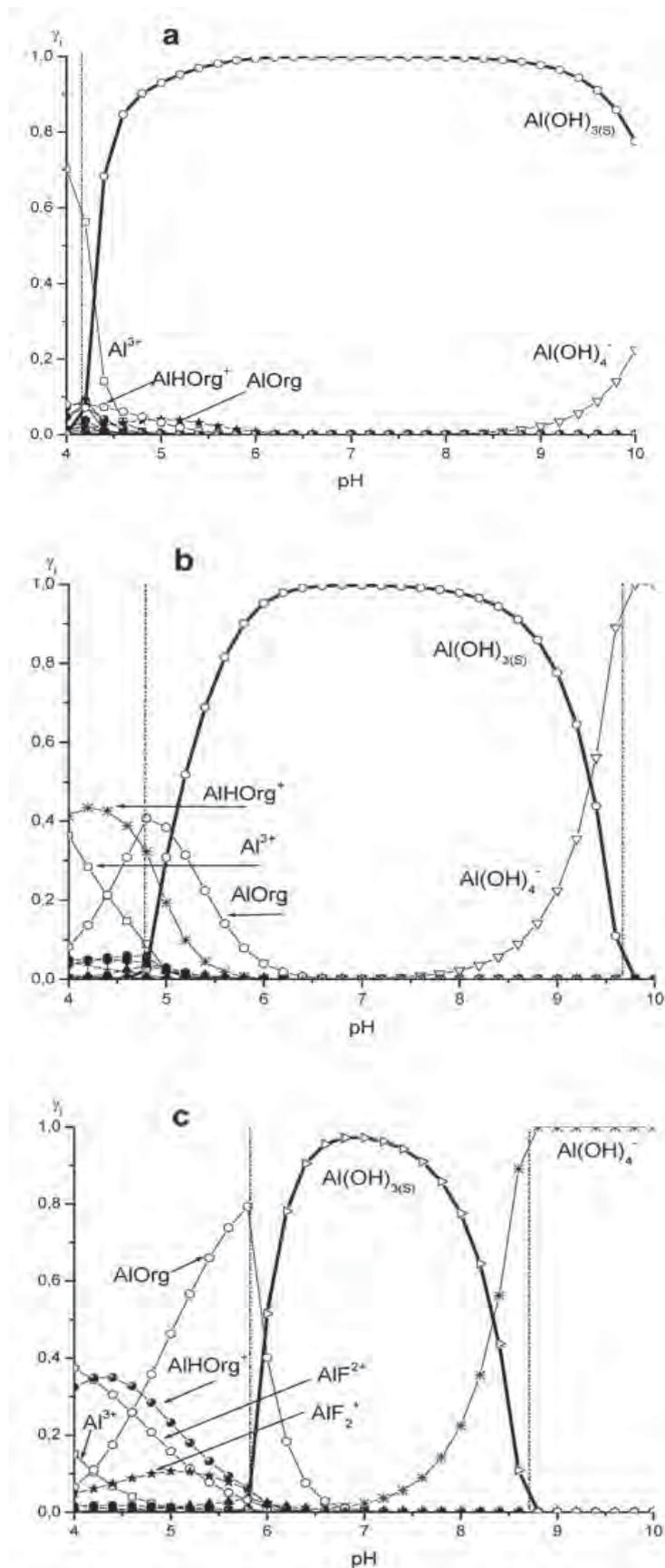


Рис. 4. Диаграмма гетерогенных химических равновесий в зависимости от рН в системе насыщенный водный раствор – гиббит. Концентрации (моль/дм³):

$C_{Org}^0, C_{PO_4}^0, C_{SO_4}^0 = 1 \cdot 10^{-4}, C_F^0 = 5 \cdot 10^{-6}, C_{Al}^0$: а– $1 \cdot 10^{-3}$,
 б – $1 \cdot 10^{-4}$, в – $1 \cdot 10^{-5}$.

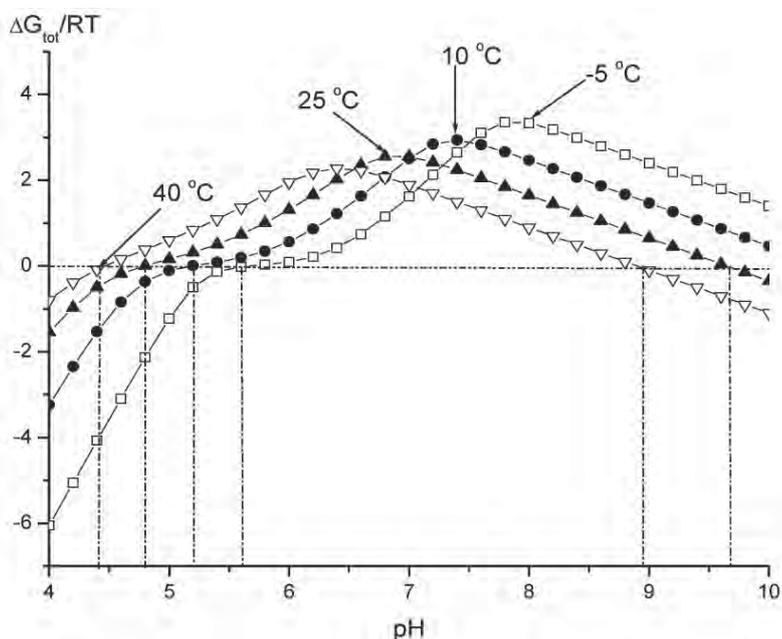


Рис. 5. Кривые зависимости изменения энергии Гиббса от pH в системе насыщенный водный раствор – гиббсит при различных температурах. Состав гетерогенной смеси (моль/дм³):

$$C_{Al}^0, C_{Org}^0, C_{PO_4}^0, C_{SO_4}^0 = 1 \cdot 10^{-4}, C_F^0 = 5 \cdot 10^{-6}, C_{CO_3}^0 = 1 \cdot 10^{-3}$$

органических форм только в водном растворе. Наши расчеты показывают, что комплексы алюминия с сульфат-ионом и фосфат-ионом в исследованных природных водах образуются в крайне незначительных количествах. Этот вывод согласуется с заключением авторов [2].

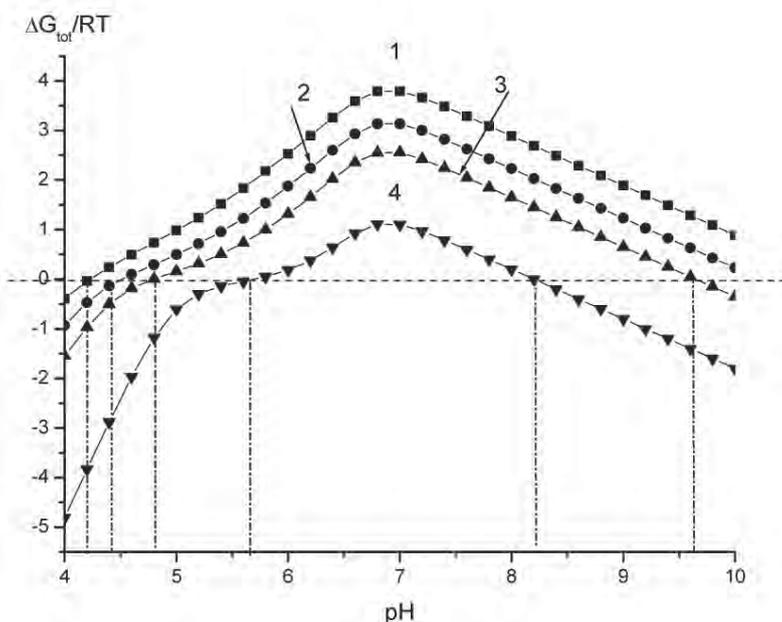


Рис. 6. Кривые зависимости изменения энергии Гиббса от pH в системе насыщенный водный раствор – гиббсит для разных значений $\log K_S$: 8,11 (1), 8,77 (2), 9,35 (3) и 10,80 (4). Состав исследуемой гетерогенной системы (моль/дм³):

$$C_{Al}^0, C_{Org}^0, C_{PO_4}^0, C_{SO_4}^0 = 1 \cdot 10^{-4}, C_F^0 = 5 \cdot 10^{-6}, C_{CO_3}^0 = 1 \cdot 10^{-3}$$



Нами был также проанализировано влияние температуры на значения изменения энергии Гиббса. Результаты расчетов изображены на рис. 5.

Константы равновесия для различных температур были оценены на основании уравнения Van't Hoff:

$$\log K_2 = \log K_1 + (1/T_1 - 1/T_2) \Delta H / 2,303R$$

Соответствующие значения энтальпий ΔH представлены в табл. 1. Значение T_1 было выбрано равным $298=25^\circ\text{C}$. Мы допустили, что температура незначительно влияет на значения ΔH внутри исследованного интервала температур. Анализ кривых показывает, что величина ΔG_{tot} с понижением температуры уменьшается в кислых средах и увеличивается в щелочной области pH, при этом область максимальных значений ΔG_{tot} , т.е. область максимальной устойчивости твердой фазы, смещается в сторону более высоких значений pH.

Одной из основных задач, связанной с расчетами химических равновесий, является корректный выбор констант равновесия, т.е. их достоверность и точность, от которых полностью зависят конечные результаты. В качестве примера рассмотрим влияние точности значений констант равновесия K_S на диаграммы ΔG_{tot} (pH). В литературе известен ряд значений данной константы для различных модификаций гиббсита – синтетический гиббсит 8,11, природный гиббсит 8,77, монокристаллический гиббсит 9,35 и аморфная гидроокись алюминия 10,80 [2, 16]. Из рис. 6 видно, что выбор константы равновесия, в данном случае для реакции (1), имеет значительное влияние на термодинамическую устойчивость гиббсита.

С увеличением значения $\log K_S$ область значений pH термодинамической устойчивости твердой фазы значительно сужается с одновременным уменьшением значения ΔG_{tot} .

Заклучение

Для графического изображения сложных химических равновесий в гетерогенной системе насыщенный водный раствор-гипсбит представлен новый тип диаграмм, основанный на термодинамическом анализе устойчивости природного минерала совместно с оригинальной записью условий МБ. В использованных условиях МБ фигурируют в явном виде все химические формы, присутствующие в водной и твердой фазах. Было учтено образование в насыщенном растворе как неорганических, так и органических мономерных и полимерных форм. Изучено влияние основных факторов влияющих на распределение и концентрации растворимых и нерастворимых частиц алюминия в водных системах.

Литература

1. Achilli M. Aluminium speciation in aqueous solutions / Achilli M., Ciceri G. and Ferraroli R. // Water, Air, and Soil Poll. 1991. V. 57-58. P. 139-148.
2. Bi S. P. Investigation of the factors influencing aluminium speciation in natural water equilibria with the mineral phase gibbsite // Analyst, 1995, V. 120. P. 2033-2039.
3. Driscoll C. T. Aluminium in acidic surface waters: chemistry, transport, and effects // Environm. Health Pers. 1985. V. 63. P. 93-104.
4. Kragten Y. Atlas of metal-ligand equilibria in aqueous solutions. –New York: Halsted Press, 1978.
5. Kvech S. Solubility control on aluminium in drinking water at relatively low and high pH / Kvech S., Edwards M. // Water Res., 2002. V. 36, P. 4356-4368.
6. Schecher W. D. An evaluation of uncertainty associated with aluminium equilibrium calculations / Schecher W. D., Driscoll C. T. // Water Resour. Res., 1987. V. 23. P. 525-534.

Ключевые слова:
гипсбит,
диаграммы
распределения,
термодинамическая
устойчивость

7. Stumm W., Morgan J.J. Aquatic Chemistry. - New York: Wiley-Interscience, 1981.
8. Sullivan T. J. Modeling the concentration of aluminium in surface waters / Sullivan T. J., Cosby B.J. // Water, Air, and Soil Poll. 1998. V. 105. P. 643-659.
9. Butler J. N., Cogley D. R. Ionic Equilibrium: Solubility and pH Calculations. –New York: Wiley, John and Sons, 1998.
10. Повар И.Г. Буферные свойства малорастворимых гидроксидов и кислот в насыщенном водном растворе // Журн. неорганической химии. 1996. Т. 41, № 7. С. 1167-1172.
11. Фиштик И.Ф. Учет побочных реакций при расчете термодинамических функций процесса образования растворения осадков солей. /Фиштик И.Ф., Повар И.Г.//Журнал общей химии. 1987. Т. 57, вып. 1, С. 31- 38.
12. Фиштик И.Ф. Термодинамика сложных химических равновесий в системе осадков соли водный раствор. Учет образования полимерных частиц. /Фиштик И.Ф., Повар И.Г., Ватаман И.И.// Журнал общей химии. 1987. Т. 57, вып. 4. С. 736 -742.
13. Повар И.Г. Термодинамический расчет pH минимальной растворимости малорастворимых оксидов и гидроксидов в условиях поли-ядерного гидролиза иона металла. // Укр. хим. журнал. 1994. Т. 60, № 5/6. С. 371- 375.
14. Povar I. Potentiometric determination of solubility products of poorly soluble hydroxides and acids // J. Anal. Chem. 1998. V. 53, P. 1113 – 1119.
15. Повар И.Г. Буферные свойства гетерогенных водно-солевых систем по отношению к компонентам малорастворимого осадка// Журн. неорганической химии. 2000. Т. 45. С. 1772-1776.
16. Bi S. P. A practical application of Driscoll's equation for predicting the acid-neutralizing capacity in acidic natural waters equilibria with the mineral phase gibbsite / Bi S. P., An S. Q. and Liu F.// Environ. Int. 2001. V. 26. P. 327-333.

I. Povar, V.Rusu

DIAGRAMS OF SOLUBLE AND INSOLUBLE ALUMINIUM FORMS DISTRIBUTION IN NATURAL HETEROGENEOUS WATER SYSTEMS

Aluminium forms possessing different toxicity, so aluminium presence in natural water systems is nowadays of a very big interest. In this research aluminium forms keeping in balance with gibbsite

have been analyzed. New diagram type quantitatively describing aluminium distribution in heterogeneous water systems has been represented. With the use of new diagrams of this type water quality

monitoring data can be interpreted in a new way.

Key words: gibbsite, diagram of distribution, thermodynamic stability