

«Приоритетные направления развития науки, технологий и техники»,
Италия (Рим), 10–17 апреля, 2011 г.

Геолого-минералогические науки

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ
МОДЕЛИРОВАНИЕ КАК МЕТОД
ПРОГНОЗА ПОВЕДЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ
МЕТАЛЛОВ В ДОННЫХ ОСАДКАХ**

Липатникова О.А., Соколова О.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва,
e-mail: OlyaL@yandex.ru

Использованию метода термодинамического моделирования для прогноза миграции тяжелых металлов (ТМ) в водных экосистемах, подверженных антропогенному загрязнению, препятствует отсутствие данных о термодинамических свойствах форм нахождения ТМ в донных осадках, в первую очередь сорбированных. Хотя в современной геохимической литературе накоплен большой объем информации о сорбции металлов на индивидуальных субстратах, его применение наталкивается на большую изменчивость и неопределенность вещественного состава донных отложений в водоемах.

Мы предлагаем альтернативный подход к решению подобных задач, основанный на использовании эмпирической информации о формах нахождения металлов, получаемой методом селективных вытяжек (например, по методике Тесье [3]), с последующим расчетом эффективных термодинамических параметров, характеристических для конкретного объекта.

В качестве объекта исследования выбрано Ивановское водохранилище, которое является основным источником водоснабжения г. Москвы. Из отобранных донных отложений были выделены следующие формы: водорастворенные (поровые воды), подвижные (обменные и связанные с карбонатами), связанные с гидроксидами Fe и Mn, а также связанные с органическим веществом. Металлы, связанные с кристаллической структурой (остаточная форма) были исключены из рассмотрения в силу малых скоростей взаимодействия.

Система «поровая вода – донные отложения» рассматривалась при термодинамическом моделировании как многокомпонентная гетерогенная система, включающая водный раствор, индивидуальные твердые фазы и фазы-сорбенты переменного состава: глинистые минералы (Mc), гидроксиды железа (Fh) и органическое вещество (Om). В сумме моделируемая система включала 22 независимых компонента – 17 химических элементов (H, O, Ca, Mg, Na, K, C, S, Cl, Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Pb, Co, Cd) и 5 ква-

зиэлементов: гуминовую кислоту (Hu), фульвокислоту (Fu) и фазы-сорбенты (Mc, Fh и Om), из которых Mc и Om представлялись как 12-компонентный, а Fh – как 11-компонентный идеальные твердые растворы. Их емкости рассчитывались, как суммарное содержание определяемых элементов в соответствующей вытяжке. Набор растворенных частиц в расчетах включал 120 простых ионов и комплексов, среди которых 100 неорганических и 20 органических комплексов. Источником термодинамических данных в работе служила база данных UNITHERM (кафедра геохимии МГУ), дополненная данными для органических комплексов металлов. Кажущиеся приращения свободной энергии Гиббса $\Delta g^\circ(T)$ для катионных форм сорбентов рассчитывались по соответствующим реакциям гомовалентного ионного обмена [1]. За точку отсчета кажущихся Δg° принимали $\Delta g^\circ(T)_{\text{CaX}} \equiv 0$.

Расчеты равновесного состава гомогенных и гетерогенных систем выполняли с помощью пакета программ термодинамического моделирования HCh v.4.3 [2].

Разработанная методика моделирования была применена для прогноза поведения тяжелых металлов в донных отложениях в процессе эвтрофикации Ивановского водохранилища. Результаты показали, что высвобождение тяжелых металлов из восстанавливающегося железистого сорбента сопровождается сорбцией на глинистом и органическом сорбентах. Этот процесс осложняется конкурентными отношениями тяжелых металлов с ионами кальция, и образование в осадках карбонатного цемента приводит к дополнительной сорбции ТМ. В итоге прогнозируемые концентрации большинства ТМ в поровом растворе восстановленных донных отложений возрастают, но не катастрофически, и для рассмотренного объекта не превысят ПДК вредных веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого назначения.

Список литературы

1. Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии / под ред. С.Р. Крайнова. – М.: Недра, 1988.
2. Шваров Ю.В. HCh: новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, предоставляемые Windows // Геохимия. – 2008. – № 8. – С. 898–903.
3. Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace // Analyt. Chem. – 1979. – Vol. 51, №7. – P. 844–851.