

УДК 550.40

О.А. Липатникова¹, Д.В. Гричук²**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ НА ПРИМЕРЕ ИВАНЬКОВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА³**

Предложена методика термодинамического моделирования гетерогенных взаимодействий для системы поровая вода–твердая фаза донных отложений, включающей растворенные и сорбированные формы тяжелых металлов. Основные фазы-сорбенты (глинистые минералы, гидроксиды железа и марганца и органическое вещество) представлены как многокомпонентные идеальные твердые растворы. Емкости сорбирующих фаз вычислены по результатам селективных вытяжек по схеме Тессье, дополненной определением макрокатионов. Рассчитаны значения константы селективности и свободной энергии связи Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Pb, Co и Cd с фазами-сорбентами для донных отложений различного состава в пределах одного крупного водоема (Иваньковского водохранилища) и дана оценка их природных вариаций.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, донные отложения, формы нахождения тяжелых металлов, селективные вытяжки.

The technique of thermodynamic modeling for interactions in system «interstitial water — solid phase of bottom sediments» is suggested (including dissolved and sorbed forms of heavy metals). The principal sorbing phases (clay minerals, iron and manganese hydroxides and organic matter) are presented as multicomponent ideal solid solutions. Sorbing capacities of solid phases are calculated by results of selective extracts under the Tessier scheme supplemented with determination of macrocations. Selectivity constants and free energy of metal bonding (Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Pb, Co and Cd) with sorbing phases are calculated for bottom sediments with various compositions within one large reservoir (the Ivankovsky reservoir) and the estimation of their natural variations is given in this work.

Key words: thermodynamic modeling, bottom sediments, heavy metals forms, selective extracts.

Введение. Для прогноза миграции тяжелых металлов (ТМ) в водных экосистемах, подверженных антропогенному загрязнению, необходимо знать формы их нахождения. Одним из путей получения этой информации может стать термодинамическое моделирование. Применению такого подхода для анализа распределения форм тяжелых металлов в донных осадках препятствует отсутствие данных о термодинамических свойствах этих форм, в первую очередь сорбированных. Хотя в современной геохимической литературе накоплен большой объем информации о сорбции металлов на индивидуальных субстратах (см. обзор в [Гаськова, 2010]), его применение наталкивается на большую изменчивость и неопределенность вещественного состава донных отложений в водоемах. В работах [Соколова и др., 2006; Соколова, 2008] предложен альтернативный подход к решению подобных задач, который основан на использовании эмпирической информации о формах нахождения металлов, получаемой методом селективных вытяжек с последующим расчетом эффективных термодинамических параметров, характеристических для данного объекта. Эта методика была применена для моделирования процессов в малом водотоке, подверженном

интенсивному антропогенному воздействию. Однако при выполнении указанных работ использованы некоторые допущения, связанные с неполнотой имеющейся эмпирической информации.

Цель нашей работы — усовершенствование предложенной методики термодинамического моделирования и перенос ее на осадки крупных водоемов.

Объект исследования. В качестве объекта моделирования взяты донные отложения Иваньковского водохранилища Волги. Территория водосборного бассейна Иваньковского водохранилища расположена в подзоне смешанных лесов в центральной части Среднерусской возвышенности, в основном в Тверской области. Основную роль в наполнении и питании Иваньковского водохранилища играет Волга, которая дает около 54% общего притока, на долю р. Тверца приходится около 20%. Режим течений в водохранилище определяется в основном работой гидросооружений, скоростью и направлением ветра [Абакумов и др., 2000].

Поскольку водохранилище служит одним из основных источников питьевого водоснабжения Москвы, это предъявляет особые требования к состоянию водных экосистем и качеству воды в

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, аспирантка, e-mail: OlyaL@yandex.ru

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, профессор, e-mail: Grichuk@geol.msu.ru

³ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-05-00865).

Таблица 1

Характеристика проб из донных осадков Ивановского водохранилища

Номер пробы	Место отбора, название створа	Гранулометрическая характеристика твердой фазы	Влажность, %	Содержание $C_{орг}$, %	pH осадка
3**	Городня, левый берег	Супесь легкая пылеватая	55	1,1	7,2
4*	Городня, правый берег	Песок полидисперсный мелкий	27	0,4	6,9
7**	Плоски, русло	Суглинок тяжелый пылеватый	337	5,6	7,0
8**	Дубна	Суглинок легкий пылеватый	163	2,4	7,2
9**	Залив Доньковский	Суглинок тяжелый пылеватый	450	10,7	6,8
10**	Залив Омутнинский	Глина пылеватая	506	9,0	6,9
11**	Клинцы, русло	—“—	402	6,0	7,0
12**	Перетрусовский залив	Суглинок тяжелый пылеватый	475	15,1	6,7
13**	Корчева, русло	Глина пылеватая	360	5,6	7,0
14*	Корчева, правый берег	Песок гравелистый полидисперсный крупный	22	0,1	7,1
15*	Мошковический залив	Песок пылеватый полидисперсный мелкий	32	0,4	7,3
16**	Конаково, русло	Суглинок тяжелый пылеватый	350	5,4	7,4
17**	Устье р. Донховка	—“—	357	6,6	6,9

* – Гранулометрический состав определен ситовым методом, название – по классификации Е.М. Сергеева [Трофимов и др., 2005];

** – гранулометрический состав определен ареометрическим методом, название – по классификации В.В. Охотина [Трофимов и др., 2005].

Таблица 2

Концентрация в поровой воде и формы нахождения ТМ в донных отложениях Ивановского водохранилища

Элемент	Концентрация в поровой воде	Концентрация подвижных форм в расчете на 1 л порового раствора	Форма нахождения, % суммы всех подвижных форм		
			обменная	связанная с Fe–Mn	связанная с органикой
			Макроэлементы		
	мг/л	г/л	%		
Ca	41,6÷149,0	1,90÷28,80	66÷85	12÷30	3÷9
	73,6	5,92	77	19	4
Mg	9,5÷33,1	0,35÷6,13	25÷77	11÷48	7÷34
	16,0	1,53	59	25	16
Na	5,4÷20,5	0,06÷1,70	58÷80	3÷18	14÷31
	8,8	0,35	70	9	21
K	3,2÷12,2	0,04÷0,69	44÷83	2÷16	15÷52
	4,8	0,19	65	7	28
Fe	0,06÷7,44	1,45÷18,1	10÷30	42÷81*	9÷48
	1,73	10,3	20	62	18
	Микроэлементы				
	мкг/л	мг/л	%		
Zn	73÷295	36,4÷107,0	23÷47	31÷52	10÷46
	149	65,0	38	46	16
Pb	0,08÷7,32	1,88÷9,93	16÷37	22÷59	15÷61
	1,30	4,04	29	44	27
Ni	4,4÷11,5	2,5÷10,1	9÷22	28÷43	37÷63
	7,3	4,3	15	39	46
Cu	2,4÷35,0	3,5÷13,4	2÷34	2÷18	54÷96
	16,2	7,3	12	6	82
Co	0,34÷1,52	1,13÷6,48	10÷35	35÷77	13÷51
	0,94	2,23	22	49	29
Cd	0,04÷0,31	0,11÷0,28	28÷88	8÷56	3÷34
	0,15	0,19	52	38	10
Mn	500÷4540	155÷918	47÷77	19÷50	2÷6
	2302	368	71	25	4

Примечание. Над чертой – минимальное и максимальное значения, под чертой – среднее значение ($n = 13$). * – Fe в виде аморфных гидроксидов.

водоеме. На водосборной площади водохранилища расположены крупные города Тверь и Дубна, а также другие населенные пункты, Конаковская ГРЭС, автомагистраль Москва–Санкт-Петербург, полигоны и свалки промышленных и бытовых отходов, совхозы и птицефабрики, которые не имеют централизованной канализации и сооружений для очистки сточных вод. В его бассейне имеется 145 выпусков сточных вод, причем 27 из них расположены непосредственно в водоохраной зоне, а в последние годы возросла роль неконтролируемых диффузных источников загрязнения. Все это оказывает серьезное антропогенное воздействие на экосистему водохранилища [Бреховских и др., 2006; Григорьева и др., 2000]. Длительное существование экосистемы Ивановского водохранилища в условиях многофакторной антропогенной нагрузки позволяет рассматривать его как уникальную экспериментальную модель для изучения формирования качества воды и динамики экосистем искусственного равнинного водоема.

Исследованию ТМ в воде и донных отложениях Ивановского водохранилища посвящено множество работ [Григорьева и др., 2000; Бреховских и др., 2006; Шепелева, 2004]. Основное внимание в них уделялось распределению валовых содержаний металлов, но сведений о формах их нахождения явно недостаточно. По данным предшествующих исследований [Шепелева, 2004], ТМ в донных отложениях связаны преимущественно с

Таблица 3

Эффективные и термодинамические константы комплексообразования (298,15 К, 1 атм), используемые при расчетах*

Вещество	pK	Литературный источник	Вещество	pK	Литературный источник
Эффективные константы комплексообразования					
CaFu ⁰	3,64	[Варшал и др., 1979]	NiFu ⁰	4,98	[Mantoura et al., 1978]
CaHu ⁺	3,83	[Mantoura et al., 1978]	NiHu ⁺	3,67	[Крайнов и др., 1992]
MgFu ⁰	3,81	[Mantoura et al., 1978]	CuFu ⁰	7,85	[Mantoura et al., 1978]
MgHu ⁺	3,67	[Mantoura et al., 1978]	Cu(OH) ₂ Fu ⁻	7,74	[Варшал и др., 1983]
MnFu ⁰	4,17	[Mantoura et al., 1978]	CuHu ⁺	7,8	[Ernst et al., 1975]
FeFu ⁰	4,67	[Варшал и др., 1979]	ZnFu ⁰	4,83	[Mantoura et al., 1978]
FeFu ⁺	7	[Варшал и др., 1975]	ZnHu ⁺	5,19	[Mantoura et al., 1978]
FeOHFu ⁰	19,5	[Мотузова, 1999]	PbFu ⁰	6,11	[Schnitzer et al., 1967]
Fe(OH) ₂ Fu ⁻	29,41	[Мотузова, 1999]	PbHu ⁺	3,5	[Крайнов и др., 1992]
CoFu ⁰	4,51	[Mantoura et al., 1978]	CdFu ⁰	4,57	[Schnitzer et al., 1967]
Термодинамические константы комплексообразования					
CuCO ₃ ⁰	6,75	[Turner et al., 1982]	MnCO ₃ ⁰	4,1	[Turner et al., 1982]
CuHCO ₃ ⁺	2,7	[Zirino et al., 1972]	MnSO ₄ ⁰	2,35	[Johnson et al., 1991]
CuOH ⁺	6,66	[Sillen, Martell, 1971]	MnHCO ₃ ⁺	1,27	[Smith, Martell, 1976]
PbCO ₃ ⁰	7	[Turner et al., 1982]	CdHCO ₃ ⁺	1,5	[www.rockware.com]
PbOH ⁺	7,84	[Тугаринов, 1976]	CdOH ⁺	3,92	[Turner et al., 1982]
ZnCO ₃ ⁰	4,75	[Turner et al., 1982]	CdCl ⁺	1,97	[Turner et al., 1982]
ZnHCO ₃ ⁺	1,4	[Bauman, 1981]	CdSO ₄ ⁰	2,45	[Turner et al., 1982]
ZnOH ⁺	6,5	[Плясунов, 1989]	CoCO ₃ ⁰	4,91	[Turner et al., 1982]
NiCO ₃ ⁰	5,37	[Turner et al., 1982]	FeCO ₃ ⁰	4,73	[Turner et al., 1982]
NiSO ₄ ⁰	2,29	[Turner et al., 1982]	Fe(OH) ₃ ⁰	32,1	[Наумов и др., 1971]

* — Не приведены константы для комплексов, которые присутствовали в расчетах в существенно подчиненном количестве.

гидроксидами марганца и железа и находятся в составе илстой фракции. Гумусовое вещество играет подчиненную роль в фиксации ТМ и существенно только для Cu, Mo и V. Легкоподвижные формы присутствуют в существенно подчиненном количестве.

Исходная информация и методика исследований.

В работе использованы материалы геохимического опробования донных отложений, выполненного на Ивановском водохранилище летом 2009 г. в составе совместной экспедиции с сотрудниками Института водных проблем РАН. В ходе этих исследований определяли влажность осадков, содержание органического вещества, формы нахождения металлов в донных отложениях, а также pH осадка (табл. 1, 2). Из осадка выделены и исследованы поровые воды. Для отжима поровых вод использовали лабораторный пресс фирмы «Perkin Elmer» и титановую прессформу (оригинальная конструкция сотрудников кафедры геохимии), давление отпрессовывания — до 250 кг/см². Для определения форм нахождения металлов в донных отложениях применяли фазовый анализ по методике Тессье [Tessier et al., 1979], основанной на последовательном экстрагировании металлов. Использованная схема анализа позволила выделить формы металлов с разной степенью подвижности. Выделенные формы идентифицируются нами как: 1) обменные катионы на глинистых минералах (вытяжка ацетатно-аммонийным буфером с pH 4,8), 2) связан-

ные с аморфными гидроксидами Fe и Mn (вытяжка солянокислым гидроксиламином), 3) связанные с органическим веществом (вытяжка 30%-ным раствором H₂O₂ при pH 2).

Макросостав поровых вод определяли методами объемного титрования по стандартным методикам. Для определения содержания элементов-металлов в поровых водах и вытяжках из донных отложений использовали атомно-эмиссионный спектральный метод с индуктивно связанной плазмой. Обобщенные результаты анализов представлены в табл. 2.

Около 50% суммы подвижных и условно подвижных форм Zn, Pb, и Co в донных осадках Ивановского водохранилища связаны с гидроксидами железа и марганца. У Mn и Cd, а также макрокатионов (Ca, Mg, Na, K) преобладают (до 80%) обменные формы. Для Cu и Ni в среднем 80% и 46% суммы всех определенных форм связано с органикой. Эти данные в целом согласуются с полученными ранее [Шепелева, 2004].

Метод расчета форм нахождения элементов.

В соответствии с методом, предложенным в работах [Соколова и др., 2006; Соколова, 2008], систему поровая вода—донные отложения мы рассматривали как многокомпонентную гетерогенную систему, включающую водный раствор, индивидуальные твердые фазы и фазы-сорбенты переменного состава: глинистые минералы (Mc), гидроксиды железа (Fh) и

органическое вещество (Om). Все сорбенты рассматривались как многокомпонентные идеальные твердые растворы. Для упрощения задачи присутствием Mn в составе гидроксидной сорбирующей фазы пренебрегали. Для сорбента Mc заряд активного центра был принят равным 1, для сорбентов Fh и Om — 2. В составе водного раствора учтено присутствие двух органических комплексообразователей — гуминовых кислот и фульвокислот. В модели их рассматривали как квазиэлементы по способу, предложенному в [Методы геохимического моделирования..., 1988]. Для гуминовой и фульвокислот заряды были приняты равными -1 и -2 соответственно.

В итоге моделируемая система включала 22 независимых компонента — 17 химических элементов (H, O, Ca, Mg, Na, K, S, Cl, Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Pb, Co, Cd) и 5 квазиэлементов (гуминовая кислота, Hu; фульвокислота, Fu; фазы-сорбенты, Mc, Fh и Om). 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). В банке UNITHERM отсутствуют данные о комплексах Cu, Cd и Co, фульватных и гуматных комплексах, а также о карбонатных комплексах некоторых металлов, поэтому мы использовали эффективные и термодинамические константы комплексообразования из литературных данных. Константы комплексообразования ТМ, использованные в банке UNITHERM для расчета значений свободной энергии веществ при моделировании, приведены в табл. 3. Фазы-сорбенты рассматривали как идеальные твердые растворы, при этом Mc и Om представляли как 12-компонентные, а Fh — как 11-компонентный растворы. Списки миналов этих растворов приведены в табл. 4, 5. Способ вычисления термодинамических свойств миналов сорбирующих фаз описан ниже.

Значения коэффициента активности растворенных веществ рассчитаны по уравнению Дебая–Хюккеля, которое при низких ионных силах ($<0,1$) дает хорошую точность величин γ_i . Для описания сорбентов–твердых растворов принята идеальная модель смешения ($\gamma_i \equiv 1$).

Валовый состав систем задавали по результатам химических анализов поровой воды и донных отложений Ивановского водохранилища (табл. 2). Концентрацию органических ионов оценивали по величине $C_{орг}$ в поровой воде по методике, приведенной в [Методы геохимического моделирования..., 1988], с учетом средних молекулярных масс по [Кирюхин, Швец, 1976] (для гуминовых кислот 40 000, для фульвокислот 1500). Полученные величины концентрации составили для гумат-иона $(0,8 \div 8) \cdot 10^{-8}$ моль/л, для фульват-иона — $(0,7 \div 2) \cdot 10^{-5}$ моль/л. Для задания состава системы поровая вода–донные отложения по Ca, Mg, Na, K, Mn, Zn, Cu, Ni, Pb, Co, Cd была использована сумма значений концентрации металлов

в поровой воде и извлеченных из осадков вытяжками ацетатно-аммонийным буфером, гидроксиламином и 30%-ным раствором H_2O_2 в пересчете на 1 л порового раствора в соответствии с влажностью осадка. Для Fe была взята сумма значений концентрации в поровой воде и извлеченных вытяжками ацетатно-аммонийным буфером и 30%-ным раствором H_2O_2 .

Принципиальное отличие предлагаемой модели от моделей, описанных в работах [Соколова и др., 2006; Соколова, 2008], состоит в способе расчета концентрации сорбентов. Так, в предложенной ранее модели количество глинистого сорбента (Mc) было рассчитано исходя из емкости катионного обмена, составляющей 20 мг-экв/100 г и измеренной для исследуемых осадков, и доли частиц $<0,01$ мм. Для расчета концентрации оксидного железистого сорбента (Fh) использовали результаты вытяжек гидроксиламином (аморфное Fe). Концентрация органического вещества (Om) оценена исходя из допущений, что средняя молекулярная масса органического вещества равна 4000, и среднего содержания $C_{орг}$ в осадках.

При таком способе железистый сорбент предстает как мономолекулярная пленка, что явно не соответствует действительности. Часть позиций на этой пленке занимали тяжелые металлы, значения концентрации которых были известны из аналитических определений, а в отношении остальных позиций сделано предположение, что они заняты катионами Ca. Такое допущение приводило к резкому завышению концентрации Ca в моделируемой системе, что в дальнейшем могло исказить результаты моделирования. В нашей работе концентрация макрокомпонентов (Ca, Mg, Na, K) в вытяжках измерена аналитически, что дает точную информацию о емкости сорбентов. В итоге емкость глинистого сорбента была рассчитана по данным аммонийно-ацетатной вытяжки по формуле

$$Mc = 2\Sigma(Me^{2+}) + \Sigma(Me^+), \quad (1)$$

емкость железистого и органического сорбентов рассчитывали по данным гидроксиламинной и перекисной вытяжек соответственно по формуле

$$Fh(Om) = \Sigma(Me^{2+}) + 0,5\Sigma(Me^+). \quad (2)$$

Все расчеты выполнены для условий: $T = 25$ °C, общее давление $P_{общ} = 1$ атм.

Аналогично тому, как это сделано в работах [Соколова и др., 2006; Соколова, 2008], при задании термодинамических параметров сорбентов нами принят наиболее простой случай ионного обмена — гомовалентный ионный обмен, когда заряд обменного катиона равен заряду активного центра в обменнике. Тогда, например, для случая обмена Ca^{2+} и двухвалентного катиона Me^{2+} на органическом (двухвалентном) и глинистом (одновалентном) сорбентах реакция обмена имеет вид соответственно:



Константы равновесия этих реакций (с учетом того, что в идеальных растворах активности численно равны молярным долям) вычисляются по формулам:

$$K_{Me/Ca} = X_{MeOm} a_{Ca} / X_{CaOm} a_{Me}, \quad (5)$$

$$K_{Me/Ca} = X_{MeMc_2} a_{Ca} / X_{CaMc_2} a_{Me}. \quad (6)$$

Для упрощения работы с одновалентными катионами в расчетах нами использовано представление этих катионов в сорбированном состоянии в виде Na_2^{2+} и K_2^{2+} (вместо Na^+ и K^+). В этом случае реакция обмена такого катиона с Ca^{2+} на органическом сорбенте будет иметь вид:



а на глинистом:



Формулы для расчета константы равновесия таких реакций соответственно имеют вид:

$$K_{Me_2/Ca} = X_{Me_2Om} a_{Ca} / X_{CaOm} a_{Me}^2, \quad (9)$$

$$K_{Me_2/Ca} = X_{Me_2Mc_2} a_{Ca} / X_{CaMc_2} a_{Me}^2. \quad (10)$$

В экспериментальных работах по сорбции константы (5, 6, 9, 10) традиционно называют коэффициентами селективности (K_N).

Расчет K_N осуществлялся следующим образом. На первом этапе проводили термодинамический расчет равновесного состояния гомогенной системы — поровой воды, по результатам которого получены активности свободных катионов металлов в растворе. Молярные доли металлов на каждом сорбенте вычисляли на основании экспериментальных данных по трем формам нахождения металлов в донных отложениях. На втором этапе вычислены коэффициенты селективности по уравнениям (5, 6, 9, 10). Средние значения коэффициента селективности, рассчитанные нами по 13 пробам донных отложений, приведены в табл. 4.

Затем с помощью полученных значений K_N рассчитаны значения кажущихся приращений свобод-

ной энергии Гиббса $\Delta g^\circ(T)$ [Борисов, Шваров, 1991] для катионных форм сорбентов (миналов твердых растворов) для одно- и двухвалентных катионов по реакциям (11) и (12) соответственно. За точку отсчета кажущихся Δg° принимали $\Delta g^\circ(T)_{CaX} \equiv 0$ [Методы геохимического моделирования..., 1988]:

$$\Delta g^\circ(T)_{Me_2X} = 2\Delta g^\circ(T)_{Me} - RT \ln K_{эф} - \Delta g^\circ(T)_{Ca}, \quad (11)$$

$$\Delta g^\circ(T)_{MeX} = \Delta g^\circ(T)_{Me} - RT \ln K_{эф} - \Delta g^\circ(T)_{Ca}, \quad (12)$$

где X — соответствующий сорбент.

Средние значения величин приращений свободной энергии Гиббса $\Delta g^\circ(T)$ для миналов твердых растворов, вычисленные по результатам исследования 13 образцов донных отложений Ивановского водохранилища, приведены в табл. 5.

Таблица 5
Средние значения кажущихся $\Delta g^\circ(T)$ миналов ($\Delta g^\circ(T)_{CaX} \equiv 0$), кДж/моль

Элемент	Фаза-сорбент		
	Mc ₂	Fh	Om
Mg	99,2 ± 0,8	97,5 ± 0,4	95,8 ± 0,8
Na ₂	14,6 ± 2,1	17,2 ± 1,7	10,5 ± 1,7
K ₂	-30,5 ± 0,8	-27,2 ± 2,9	-35,1 ± 1,7
Fe	453,5 ± 3,3	—	446,4 ± 3,3
Mn	322,6 ± 0,4	322,6 ± 0,8	323,0 ± 0,8
Co	492,0 ± 0,8	487,0 ± 2,1	484,5 ± 2,1
Ni	505,0 ± 1,3	499,2 ± 1,7	495,0 ± 1,3
Cu	609,6 ± 3,3	608,4 ± 2,9	597,1 ± 3,8
Zn	401,2 ± 2,1	397,5 ± 1,7	396,6 ± 1,3
Pb	513,4 ± 4,6	508,8 ± 5,0	505,4 ± 3,8
Cd	467,8 ± 1,7	464,8 ± 1,7	465,7 ± 2,5

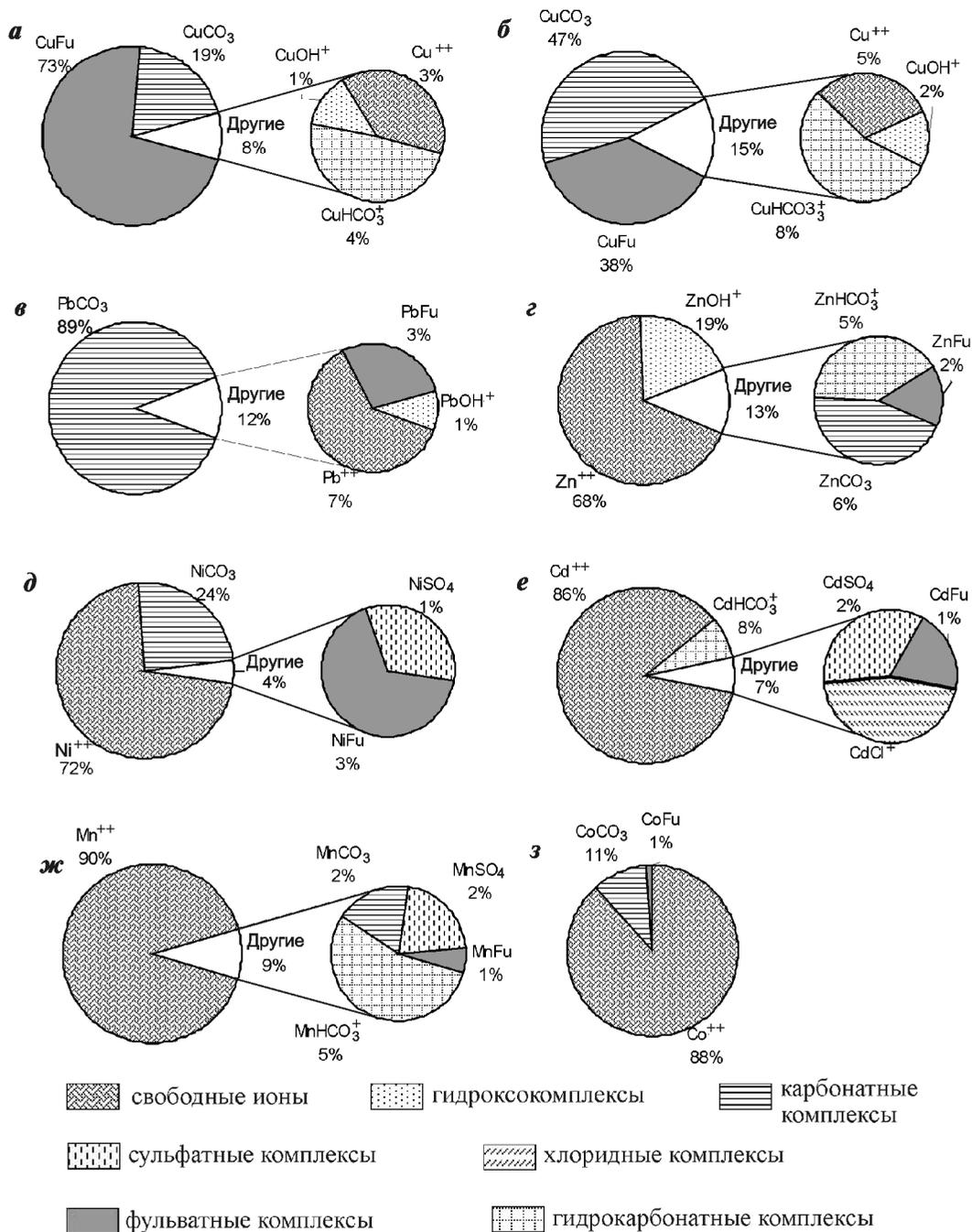
Расчеты равновесного состава гомогенных и гетерогенных систем выполняли с помощью пакета программ термодинамического моделирования HCh v.4.3 [Шваров, 1999, 2008].

Результаты моделирования: гомогенная система. Результаты расчетов распределения форм нахождения металлов в поровых водах Ивановского водохранилища приведены на рисунке. Они показывают, что большинство рассмотренных элементов (Mn, Cd, Zn, Ni, Co) присутствует в воде преимущественно в форме свободных ионов, за исключением меди и свинца, у которых преобладают комплексные формы. У свинца доминирующей формой нахождения является карбонатный комплекс $PbCO_3$ (89%), оставшаяся доля металла находится в свободной форме Pb^{2+} (7%) и в виде фульватного комплекса $PbFu$ (3%). Для меди получено изменение преобладающих форм в зависимости от количества растворенной в поровой воде органики. Для глинистых осадков с повышенным количеством растворенного в поровой воде органического вещества характерно преобладание фульватных комплексов $CuFu$ (73%), подчиненную роль играют карбонатные комплексы $CuCO_3$ (19%). Для песчаных отложений, в поровой воде которых

Таблица 4

Средние значения коэффициентов селективности сорбентов (коэффициенты обмена металл-Са) K_N

Элемент	Фаза-сорбент		
	Mc ₂	Fh	Om
Mg	0,05 ± 0,13	-0,23 ± 0,06	-0,55 ± 0,13
Na ₂	-2,53 ± 0,33	-2,12 ± 0,32	-3,28 ± 0,32
K ₂	-3,23 ± 0,16	-2,66 ± 0,51	-4,02 ± 0,29
Fe	-1,38 ± 0,59	—	-2,63 ± 0,57
Mn	-0,40 ± 0,07	-0,40 ± 0,16	-0,32 ± 0,12
Co	-1,12 ± 0,15	-2,01 ± 0,33	-2,43 ± 0,35
Ni	-0,42 ± 0,19	-1,38 ± 0,26	-2,11 ± 0,19
Cu	-1,55 ± 0,57	-1,73 ± 0,55	-3,90 ± 0,49
Zn	-0,71 ± 0,34	-1,41 ± 0,31	-1,57 ± 0,22
Pb	-2,72 ± 0,82	-3,54 ± 0,87	-4,10 ± 0,63
Cd	-1,27 ± 0,27	-1,83 ± 0,32	-1,70 ± 0,40



Соотношение форм нахождения микроэлементов в поровых водах донных отложений Иваньковского водохранилища: *а* — медь (глинистые отложения); *б* — медь (песчаные отложения); *в* — свинец; *г* — цинк; *д* — никель; *е* — кадмий; *ж* — марганец; *з* — кобальт

растворенной органики мало, картина меняется: на первом месте стоят карбонатные комплексы CuCO₃ (47%), а фульватные занимают лишь второе место CuFu (38%). Сумма наиболее токсичных форм Cu²⁺ и CuOH⁺ в обоих случаях составляет 4–7% от общего содержания меди в растворе.

Для остальных моделируемых ТМ вторыми по значению (после свободного иона) формами являются гидроксокомплексы (Zn), гидрокарбонатные (Mn, Cd) и карбонатные комплексы (Ni, Co).

Полученное в результате моделирования распределение форм нахождения металлов в поровом растворе донных осадков Иваньковского водохрани-

лища в целом согласуется с ранее опубликованными данными [Линник и др., 1986].

Результаты моделирования: гетерогенная система. Для оценки качества воспроизведения в модели результатов, полученных аналитическим путем, мы провели расчет распределения металлов между сорбентами и поровым раствором, используя вычисленные кажущиеся значения приращений свободной энергии для катионных форм сорбентов индивидуально («индивидуальные» энергии) для каждой пробы. Полученные расчетные значения полностью совпали с аналитическими данными, причем как по воде, так и по твердой фазе, что видно из сравнения

значений $C_{ан}$ и $C_{инд}$ (табл. 6) и $X_{ан}$ и $X_{инд}$ (табл. 7). Это свидетельствует об отсутствии технических ошибок при преобразовании аналитических данных в термодинамические параметры и при последующем моделировании. Термодинамические расчеты точно воспроизводят эмпирически полученное распределение ТМ в донных осадках.

При использовании эффективных термодинамических свойств, привязанных, по сути, к конкретным исследованным образцам, возникает задача оценки неопределенности моделирования, связанной с экстраполяцией полученных свойств на весь природный объект. Эта задача специфична для предлагаемого нами альтернативного подхода к моделированию экзогенных процессов, ранее она в литературе не описана.

Поэтому мы рассмотрели вопрос о «термодинамической» однородности донных осадков Ивановского водохранилища. С этой целью выполнен расчет распределения металлов между сорбентами и поровым раствором с использованием средних значений кажущихся приращений свободной энергии для катионных форм сорбентов (табл. 5). Усреднение кажущихся $\Delta g^0(T)$ по выборке образцов приводит к тому, что рассчитанное по этим величинам распределение тяжелых металлов в каждом конкретном случае отклоняется от аналитически определенного ($C_{ср}$ в табл. 6 и $X_{ср}$ в табл. 7). Сравнение данных, приведенных в этих таблицах (наиболее «неудачные» пробы), показывает, что возникающие отклонения в расчетном составе сорбентов невелики и составляют обычно несколько процентов мольной доли. Отклонения в составе порового раствора больше, расчетные содержания могут в несколько раз отличаться от аналитически определенных.

В качестве суммарной меры отклонения результатов моделирования от природных значений использованы антилогарифмы среднего отклонения логарифмов расчетных значений концентрации и среднеквадратического отклонения логарифмов значений расчетной концентрации⁴ [Соловов, Матвеев, 1971]:

$$\bar{\delta} = 10^{\frac{\sum (\log C_{инд} - \log C_{расч})}{n}}, \quad (13)$$

$$v = 10^{\frac{\sum (\log C_{инд} - \log C_{расч})^2}{n}}. \quad (14)$$

Полученные по всей выборке значения $\bar{\delta}$ и v приведены в табл. 8. Они показывают, что систематические ошибки моделирования при усреднении «индивидуальных» приращений свободной энергии составляют для большинства растворенных и сорбированных форм всего несколько процентов и не превосходят 33% (MnFh, CuFh, PbOm). Дисперсия отклонений для водной фазы оказалась более суще-

⁴ Логарифмические единицы использованы потому, что усреднение проведено для величин приращений свободной энергии $\Delta g^0(T)$, а расчетные значения концентрации связаны с ними логарифмической зависимостью $\Delta g(T) = \Delta g^0(T) + RT \ln a$.

Таблица 6

Концентрация микроэлементов (мкг/л) в поровом растворе (аналитически определенная и рассчитанная) для разных типов отложений

Элемент	Глинистые отложения (проба 13)				Песчаные отложения (проба 14)			
	$C_{ан}$	$C_{инд}$	$C_{ср}$	$C_{лит}$	$C_{ан}$	$C_{инд}$	$C_{ср}$	$C_{лит}$
Fe	5811	5809	786	1409	61	61	332	94
Mn	4243	4243	3232	3209	2150	2150	4132	4154
Co	1,03	1,03	0,70	0,69	0,91	0,91	1,50	1,64
Ni	5,8	5,8	5,0	5,2	9,8	9,8	9,2	8,7
Cu	2,4	2,4	6,1	3,8	31,2	31,2	4,4	11,9
Zn	105	105	117	100	107	108	46	62
Cd	0,087	0,087	0,131	0,111	0,267	0,268	0,040	0,120
Pb	0,471	0,471	0,255	0,257	0,544	0,544	0,896	0,882

Примечания. $C_{ан}$ — аналитически определенная концентрация; $C_{инд}$ — концентрация микроэлемента при расчете по «индивидуальным» энергиям; $C_{ср}$ — концентрация микроэлемента при расчете по средним значениям энергии; $C_{лит}$ — концентрация микроэлемента при расчете по средним значениям энергии с учетом литологической характеристики осадка.

Таблица 7

Сопоставление аналитических данных по соотношению подвижных форм металлов в донных отложениях с результатами моделирования

Минал	Глинистые отложения (проба 13)				Песчаные отложения (проба 14)			
	Формы нахождения в % от суммы всех подвижных форм металла							
	$X_{ан}$	$X_{инд}$	$X_{ср}$	$X_{лит}$	$X_{ан}$	$X_{инд}$	$X_{ср}$	$X_{лит}$
FeMc ₂	57	57	54	53	51	51	38	44
FeOm	43	43	46	47	49	49	62	56
MnMc ₂	77	77	74	74	67	67	72	71
MnFh	20	20	24	24	30	30	22	23
MnOm	4	4	3	3	3	3	6	6
CoMc ₂	29	29	23	25	10	10	19	11
CoFh	44	44	56	48	77	77	46	68
CoOm	26	26	22	27	13	13	35	21
NiMc ₂	17	17	14	15	11	11	10	10
NiFh	40	40	48	43	40	40	35	47
NiOm	43	43	38	42	49	49	54	44
CuMc ₂	10	10	11	7	12	12	6	15
CuFh	3	3	5	4	18	18	3	14
CuOm	87	87	84	89	70	70	91	71
ZnMc ₂	42	42	34	39	23	23	30	21
ZnFh	46	46	55	51	31	31	49	55
ZnOm	12	12	12	10	46	46	20	23
CdMc ₂	50	50	44	44	52	52	42	56
CdFh	42	42	51	49	14	14	48	24
CdOm	9	9	5	7	34	34	10	20
PbMc ₂	28	28	24	24	20	20	19	18
PbFh	44	44	50	50	59	59	40	39
PbOm	27	27	26	26	21	21	41	43

Примечания. $X_{ан}$ — соотношение подвижных форм металлов, полученное аналитическим путем; $X_{инд}$ — соотношение подвижных форм металлов при расчете по «индивидуальным» энергиям; $X_{ср}$ — соотношение подвижных форм металлов при расчете по средним значениям энергии; $X_{лит}$ — соотношение подвижных форм металлов при расчете по средним значениям энергии с учетом литологической характеристики осадка.

Таблица 8

Сопоставление качества моделирования при использовании приращений свободных энергий, усредненных по всей выборке (1) и по двум литологическим типам осадков (2)

Элемент	1				2			
	Mc	Fh	Om	порový раствор	Mc	Fh	Om	порový раствор
Среднее отклонение, уравнение (13)								
Fe	1,01	—	0,95	0,98	1,00	—	0,97	0,99
Mn	0,91	1,33	1,04	1,04	0,91	1,33	1,06	1,05
Co	0,83	1,06	1,01	1,04	0,93	1,05	1,02	1,04
Ni	1,04	1,04	0,99	1,02	1,04	1,04	1,01	1,02
Cu	0,98	1,29	0,94	0,94	1,03	1,03	1,00	0,99
Zn	1,01	1,01	0,96	0,99	1,01	1,01	0,98	0,99
Cd	1,02	0,82	1,12	1,15	0,96	0,96	0,93	0,95
Pb	1,10	1,10	0,77	1,08	1,09	1,10	0,78	1,08
Среднее квадратичное отклонение, уравнение (14)								
Fe	1,01	—	1,01	1,99	1,01	—	1,01	1,41
Mn	1,01	1,08	1,05	1,09	1,01	1,08	1,06	1,07
Co	1,08	1,03	1,05	1,17	1,05	1,02	1,03	1,16
Ni	1,01	1,02	1,01	1,10	1,01	1,03	1,01	1,10
Cu	1,19	1,50	1,01	2,07	1,07	1,24	1,00	1,77
Zn	1,02	1,02	1,08	1,20	1,00	1,03	1,06	1,17
Cd	1,03	1,16	1,11	1,32	1,02	1,10	1,10	1,15
Pb	1,04	1,03	1,07	4,08	1,03	1,03	1,07	4,06

ственной: для Fe и Cu она составила около 2, а для Pb даже достигает 4. Это отражение характерной особенности термодинамического моделирования — накопления погрешностей в расчете малых компонентов системы [Denison, Garnier-Laplace, 2005].

Для улучшения качества моделирования мы разбили выборку на две части по литологическому признаку (песчаные и глинистые образцы) и рассчитали средние значения приращений свободной энергии для миналов сорбентов отдельно для каждой выборки. Затем снова рассчитали распределение металлов между сорбентами и поровым раствором с использованием вновь полученных термодинамических величин. Полученные модельные результаты приведены в табл. 6, 7 ($C_{лит}$ и $X_{лит}$), а суммарные оценки качества — в табл. 8.

Из этих данных следует, что заметное улучшение согласия между аналитически полученными данными и модельными результатами наблюдается для Cd, Cu, Co и Fe. Хорошее согласие сохранилось для Mn, Ni, Zn. Только для Pb в поровом растворе сохранилась большая дисперсия отклонений (при систематической ошибке всего 8%).

На основании изложенного можно заключить, что литологическая неоднородность осадков заметна при моделировании для Fe, Cu, Co и Cd, для остальных элементов она не проявляется. В табл. 9 приведены значения приращений свободной энергии миналов сорбентов для Fe, Cu, Co и Cd в зависимости от литологии осадка. Из полученных значений видно,

Таблица 9

Значения кажущихся $\Delta g^{\circ}(T)$ миналов ($\Delta g^{\circ}(T)_{CaH=0}$) для глинистых и песчаных отложений, кДж/моль

Элемент	Фаза-сорбент					
	Mc ₂		Fh		Om	
	глины	пески	глины	пески	глины	пески
Fe	454,8	449,8	—	—	447,7	443,5
Co	491,6	493,7	487,4	486,2	483,7	486,2
Cu	609,2	609,6	609,2	607,1	595,4	600,4
Cd	467,4	469,9	464,4	468,2	464,4	467,8

что наиболее неоднородный компонент осадка — органическое вещество. В отношении Pb фактор, определяющий дисперсию отклонений результатов моделирования, не установлен.

Выводы. 1. Усовершенствована методика термодинамического моделирования форм нахождения ТМ в системе поровая вода—донные отложения. Принципиальное отличие предлагаемой модели от разработанной ранее состоит в способе определения значений емкости сорбирующих фаз по результатам селективных вытяжек. Для разных типов осадков рассчитаны константы селективности и приращения свободной энергии сорбированных форм Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Pb, Co и Cd на глинистом, железистом и органическом сорбентах. Это позволило достовернее описать свойства сорбентов и в целом улучшить качество моделирования.

2. Термодинамический расчет форм нахождения металлов в поровых водах Иваньковского водохранилища показал, что комплексообразование в растворе играет значительную роль для Cu и Pb. Растворенные формы свинца представлены карбонатными комплексами ($PbCO_3$), а меди — органическими ($CuFu$) и карбонатными ($CuCO_3$). Подавляющая часть Zn, Ni, Co, Cd и Mn находится в поровых водах в виде свободных ионов.

3. Расчет по разработанной методике при использовании «индивидуальных» значений свободной энергии точно воспроизводит эмпирические данные о сорбированных формах ТМ в донных отложениях. Около 50% суммы подвижных и условно подвижных форм Zn, Pb, и Co в донных осадках Иваньковского водохранилища связано с гидроксидами железа и марганца, у Mn и Cd преобладают обменные формы, сорбированные на глинистых минералах, Cu и Ni связаны с органическим веществом.

4. При статистическом исследовании результатов моделирования установлено, что исследованная выборка образцов осадков неоднородна по распределению Cd, Cu, Co и Fe между сорбентами и поровым раствором. Показано, что деление выборки по литологическому признаку (песчаные и глинистые осадки) и усреднение эффективных термодинамических свойств компонентов осадка в пределах каждой группы позволяют точнее моделировать распределе-

ние форм этих микроэлементов. Для Ni, Zn, Pb и Mn допустимо усреднение эффективных термодинамических свойств для всех осадков водохранилища.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Абакумов В.А., Ахметьева Н.П., Бреховских В.Ф. и др. Ивановское водохранилище. Современное состояние и проблемы охраны. М.: Наука, 2000. 344 с.

Борисов М.В., Шваров Ю.В. Термодинамика геохимических процессов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1992. 256 с.

Бреховских В.Ф., Казмирук Т.Н., Казмирук В.Д. Донные отложения Ивановского водохранилища. М.: Наука, 2006. 176 с.

Варшал Г.М., Велуханова Т.К., Кощеева И.Я. и др. Изучение химических форм элементов в поверхностных водах // ЖАХ. 1983. Т. 38. С. 1590–1600.

Варшал Г.М., Инцкирвели И.С., Сироткина И.С. и др. Об ассоциации фульвокислот в водных растворах // Геохимия. 1975. №10. С. 1581–1585.

Варшал Г.М., Кощеева И.Я., Сироткина И.С. и др. Изучение органических веществ поверхностных вод и их взаимодействие с ионами металлов // Там же. 1979. № 4. С. 598–607.

Гаськова О.Л. Полуэмпирическая модель описания сорбционных равновесий на поверхности глинистых минералов // Там же. 2009. № 6. С. 647–659.

Григорьева И.Л., Ланцова И.В., Тулякова Г.В. Геоэкология Ивановского водохранилища и его водосбора. Конаково, 2000. 248 с.

Кирюхин В.К., Швец В.М. Определение органических веществ в подземных водах. М.: Недра, 1976.

Крайнов С.Р., Швец В.М. Гидрогеохимия. М.: Недра, 1992.

Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеоздат, 1986. 270 с.

Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии / Под ред. С.Р. Крайнова. М.: Недра, 1988.

Мотузова Г.В. Соединения микроэлементов в почвах: системная организация, экологическое значение, мониторинг. М.: Либроком, 2009. 166 с.

Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971, 239 с.

Официальный геоинформационный портал ГИС-Ассоциации RockWare (США). URL: <http://www.rockware.com> (дата обращения 22.09.2010).

Плясунов А.В. Экспериментальное и термодинамическое исследование растворимости оксида цинка в щелочных и хлоридных растворах до 600 °С и 1 кбар: Автореф. канд. дис. М., ИЭМ, 1989.

Соколова О.В. Экспериментальное исследование и термодинамическое моделирование миграции тяжелых металлов в системе вода–донные отложения в зоне антропогенного воздействия: Автореф. канд. дисс. М., МГУ, 2008.

Соколова О.В., Шестакова Т.В., Гричук Д.В., Шваров Ю.В. Термодинамическое моделирование форм нахождения тяжелых металлов в системе вода–донные отложения при автотранспортном загрязнении // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2006. № 3. С. 36–45.

Авторы выражают благодарность И.Л. Григорьевой (ИВП РАН), Т.В. Шестаковой и С.М. Ильиной (МГУ) за содействие в проведении исследований.

Соловов А.П., Матвеев А.А. Геохимические методы поисков рудных месторождений. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985.

Трофимов В.Т., Королев В.А., Вознесенский Е.А. и др. Грунтоведение. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2005.

Тугаринов И.А. Экспериментальное изучение роли процессов гидролиза в гидротермальных системах, содержащих свинец и бериллий: Автореф. канд. дис. М., ВИМС, 1976.

Шваров Ю.В. Алгоритмизация численного равновесного моделирования динамических геохимических процессов // Геохимия. 1999. № 6. С. 646–652.

Шваров Ю.В. HCh: новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, предоставляемые Windows // Там же. 2008. № 8. С. 898–903.

Шепелева Е.С. Эколого-геохимические исследования поведения тяжелых металлов в водных и наземных экосистемах Ивановского водохранилища: Автореф. канд. дис. М.: МГУ, 2004.

Bauman J.E. Thermodynamic measurements of carbonate equilibria involving metal ions // Inf. Circ. Bur. Mines U.S. Dep. Inter. 1981. N 8853. P. 268–274.

Denison F.H., Garnier-Laplace J. The effects of database parameter uncertainty on uranium(VI) equilibrium calculations // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2005. Vol. 69, N 9. P. 2183–2191.

Ernst R., Allen H.E., Mancy K.H. Characteristic of trace metal species and measurements of trace metal stability constants by electrochemical techniques // Water Res. 1975. Vol. 9. P. 969–979.

Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C. SUPCRT 92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bars and 0° to 1000 °C // Computers and Geosci. 1992. Vol. 18, N 7. P. 899–947.

Mantoura R.F.C., Dickson A., Riley S.P. The complexation of metals with humic materials in natural water // Estuar. Coast. Mar. Sci. 1978. Vol. 6. P. 383–408.

Sillen L.G., Martell A.E. Stability constants of metal ion complexes // Chem. Soc. Spec. Publ. 1971. N 25. 865 p.

Smith R.M., Martell A.E. Critical stability constants. Vol. 4. Inorganic complexes. N.Y.; L.: Plenum Press, 1976. 156 p.

Schnitzer M., Scinner S.I.M. Organo-metallic interaction in soil: 7. Stability constants of Pb, Ni, Co, Ca, Mn and Mg-fulvic acid complexes // Soil Sci. 1967. Vol. 103. P. 247–252.

Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace // Analyt. Chem. 1979. Vol. 51, N 7. P. 844–851.

Turner D.R., Whitfield M., Dickson A.G. The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25 °C and 1 atm pressure // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1981. Vol. 45, N 6. P. 855–881.

Zirino A., Yamamoto S. A pH-dependent model for the chemical speciation of copper, zinc, cadmium and lead in seawater // Limnol. Oceanogr. 1972. Vol.17. P 661–671.