

# **Физико-химическое моделирование поведения тяжелых металлов (Cu, Zn, Cd) в природных водах: комплексы в растворе, адсорбция, ионный обмен, транспортные явления**

Пивоваров Сергей Анатольевич

**Краткая аннотация.** Работа посвящена численному моделированию поведения тяжелых металлов (Cu, Zn, Cd) в природных водах. В основном тексте дано описание химических моделей (вместе с базами данных): равновесий макрокомпонентов (H, Na, K, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl, SO<sub>4</sub>, CO<sub>3</sub>) и тяжелых металлов в природных (пресных – морских) водах; взаимодействия тяжелых металлов с органическим веществом, твердым и растворенным; адсорбции ионов на гидроксидах трехвалентного железа; адсорбции и ионного обмена на поверхности глинистых минералов. В работе приведена компиляция экспериментальных данных, на основе которых построена база данных. Проведено согласование свойств модельных сорбционно-активных фаз (гумус, глинистые минералы, (гидр)оксиды трехвалентного железа) с характеристиками природных грунтов (содержание глинистой фракции, органического углерода, железа и алюминия и пр.). Общая модель позволяет производить оценку коэффициентов распределения тяжелых металлов между раствором и природными грунтами. Текст компьютерной программы приведен в приложении. В работе развиты также физические модели таких процессов, как транспорт компонентов в пористых средах и баланс потоков вещества в водоемах. Показаны возможности физико-химического моделирования в изучении баланса тяжелых металлов в водоемах и реках (скорости осаждения, времена пребывания, и пр.), и миграции тяжелых металлов с грунтовыми водами.

Актуальность исследований. В современной геохимии накоплен значительный фактический материал по поведению микроэлементов в природных экосистемах. Сложности в применении термодинамического моделирования к описанию подобных данных связаны сразу с несколькими обстоятельствами. Во-первых, общепринятая теория сорбционных равновесий пока отсутствует, во-вторых, не вполне ясно, как отождествлять сорбционные свойства фаз, изучаемых в лаборатории с природными фазами, в-третьих, до сих пор не вполне понятно, какие параметры следует измерять в полевых условиях, чтобы полученные данные можно было бы интерпретировать. В настоящей работе затронуты теоретические основы экологической геохимии и технологии, охвачены теории растворов электролитов, адсорбции и ионного обмена, транспортных явлений и баланса потоков вещества. В качестве

микроэлементов, на примере которых рассмотрен данный круг вопросов, были выбраны кадмий, цинк и медь. Причиной такого выбора является то, что эти элементы встречаются в природе почти исключительно в двухвалентном состоянии, а также и то, что для этих элементов имеются все данные, необходимые для соответствующих расчетов.

Цель работы. Целью работы является разработка модели, позволяющей производить расчет коэффициентов распределения тяжелых металлов между природными водами и осадками, калибровка модели по экспериментальным данным, и применение модели к расчету транспорта тяжелых металлов с грунтовыми водами и решению задач по балансу потоков компонентов в водоемах. Научная новизна работы. В работе приведены оригинальные модели ионного обмена и адсорбции на поверхности оксидов и глинистых минералов.

Основные защищаемые положения:

1) На основании проведенного анализа структуры поверхности оксидов и глинистых минералов установлено, что на поверхности различных минералов содержится около 7 моль/м<sup>2</sup> адсорбционных центров, а поверхность глинистых минералов имеет помимо этого решеточный заряд варьирующий в пределах от 1 (для монтмориллонита) до 3 (для иллита) экв/м<sup>2</sup>. Физико-химическое моделирование поведения тяжелых металлов (Cu, Zn, Cd) в природных водах: комплексы в растворе, адсорбция, ионны.

2) Развита новая модель ионного обмена на поверхности глинистых минералов, основанная на уравнении баланса заряда и структурных характеристиках поверхности. Модель позволила объяснить различия в селективности обмена, наблюдаемые у разных глинистых минералов.

3) Создана модель адсорбции ионов на поверхности оксидов, в основе которой лежат развитые автором представления о самоионизации поверхности и балансе заряда. Модель впервые позволила численно воспроизвести все ранее изученные особенности адсорбции ионов на поверхности оксидов.

4) На основе развитых представлений создана термодинамическая модель системы «Тяжелые металлы (Cu, Zn, Cd) - Макрокомпоненты раствора (H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) - Растворенное органическое вещество (гуминовые и фульвокислоты) – Твердый гумус – Глинистые минералы – Оксиды трехвалентного железа». Модель откалибрована на основе литературных данных и данных автора и реализована в созданной автором компьютерной программе АКВАТИКА-2002, позволяющей производить расчеты распределения тяжелых металлов между природными водами и твердыми осадками.

5) Продемонстрирована применимость расчетных методов к описанию транспорта тяжелых металлов в грунтовых водах, баланса потоков в водоемах и реках.

Практическая ценность работы. Работа представляет собой теоретическую основу для практических инженерных расчетов по экологической технологии. Результаты исследований могут применяться также в качестве основы моделирования различных геохимических процессов.

Фактическая основа и методы исследования. В рамках данной работы в лаборатории гидротермальных процессов Института экспериментальной минералогии РАН, а также на кафедре неорганической химии Университета Умеа (Швеция) проведены эксперименты по кислотноосновным свойствам и сорбции тяжелых и щелочноземельных металлов на поверхности оксида трехвалентного железа (гематита). Также проведена работа по сбору и обработке литературных данных о поведении ионов в растворах, и в присутствии адсорбентов (гумусовые вещества, глинистые минералы, оксиды трехвалентного железа). На основе развитых представлений о сорбционных процессах создана компьютерная программа АКВАТИКА-2002, позволяющая производить расчеты распределения тяжелых металлов. Апробация работы. По теме диссертации опубликовано 3 статьи в журнале *Journal of Colloid and Interface Sciences* и 2 статьи (в том числе практически в полном объеме настоящая диссертация) в "Encyclopedia of Surface and Colloid Science. Общее число публикаций (включая тезисы докладов) составляет 16 ссылок. Объем работы. Диссертационная работа состоит из 6 глав, введения, заключения, списка литературы и приложений. Общий объем работы составляет 137 страниц. Работа содержит 32 рисунка и 9 таблиц. Список литературы включает 118 ссылок. Благодарности. Автор выражает благодарность Ю. В. Алехину и Л. З. Лакштанову за руководство над работой, Шведской Королевской Академией Наук за предоставленную возможность проведения экспериментальных работ на кафедре неорганической химии в Университете Умеа, С. Шобергу и А. Нордин за всемерное содействие в проведении экспериментов и Российскому Фонду Фундаментальных Исследований за финансовую поддержку. Работа выполнена при финансировании за счет грантов РФФИ 01-05-97014, 01-0506247, 00-05-64911, 00-05-64973, 00-15-98472, а также грантом Минпромнауки РФ НШ-491.2003.5.