

Метод определения эффективных термодинамических свойств сорбированных форм тяжелых металлов в донных отложениях по данным селективных вытяжек

О. А. Липатникова, Д. В. Гричук, О. В. Соколова

Московский государственный университет им М.В.Ломоносова, геологический факультет, Москва

Ключевые слова: тяжелые металлы, формы нахождения, донные отложения, термодинамическое моделирование.

Ссылка: Липатникова О.А., Д. В. Гричук, О. В. Соколова (2011), Метод определения эффективных термодинамических свойств сорбированных форм тяжелых металлов в донных отложениях по данным селективных вытяжек, *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6065, doi:10.2205/2011NZ000195.

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 отложениях (ДО) препятствует отсутствие данных о термодинамических свойствах сорбированных форм. Несмотря на то, что 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.

Мы предлагаем альтернативный подход к определению термодинамических свойств сорбированных форм ТМ, основанный на использовании эмпирической информации о формах нахождения металлов, получаемой методом селективных вытяжек. Сущность метода заключается в том, что для задания термодинамических параметров сорбентов используются кажущиеся приращения свободной энергии Гиббса $\Delta g^{\circ}(T)$ для катионных форм сорбентов, вычисленные из констант равновесия реакций гомовалентного ионного обмена ТМ с ионами кальция.

Предполагается, что ТМ в ДО существуют в следующих миграционно-способных формах: водорастворенные (поровые воды), подвижные (обменные и связанные с карбонатами), сорбированные на гидроксидах Fe и Mn, а также связанные с органическим веществом. Металлы, находящиеся в кристаллической структуре (остаточная форма) могут быть исключены из рассмотрения в силу малых скоростей взаимодействия. Для получения поровых вод проводили отжим в титановой прессформе (оригинальная конструкция сотрудников кафедры геохимии), давление отпрессовывания – до 250 кг/см². Для определения форм нахождения ТМ в ДО применяли фазовый анализ по методике Тессье [Tessier *et al.*, 1979] в несколько упрощенном виде. Были использованы следующие вытяжки: 1) вытяжка ацетатно-аммонийным буфером с pH 4,8 (выделяются обменные катионы на глинистых минералах), 2) вытяжка солянокислым гидроксиламином (экстрагирует формы, связанные с аморфными гидроксидами Fe и Mn), 3) вытяжка 30%-ным раствором H₂O₂ при pH 2 (экстрагирует формы, связанные с органическим веществом).

Макросостав поровых вод определяли методами объемного титрования по стандартным методикам. Для определения содержания элементов-металлов в поровых водах и вытяжках из донных отложений использовали масс-спектрометрический метод с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Были измерены концентрации Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Pb, Co, Cd. 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 и Швец, 1976] (для гуминовых кислот 40000, для фульвокислот 1500).

В целом при моделировании система «поровая вода – донные отложения» рассматривалась 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). Все сорбенты рассматривались как многокомпонентные идеальные твердые растворы, при этом Mc и Om представляли как 12-компонентные, а Fh – как 11-компонентный растворы. Списки минералов этих растворов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Миналы сорбентов – твердых растворов

	Mg	Na	K	Fe	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	Cd
Mc	MgMc ₂	Na ₂ Mc ₂	K ₂ Mc ₂	FeMc ₂	MnMc ₂	CoMc ₂	NiMc ₂	CuMc ₂	ZnMc ₂	PbMc ₂	CdMc ₂
Fh	MgFh	Na ₂ Fh	K ₂ Fh	—	MnFh	CoFh	NiFh	CuFh	ZnFh	PbFh	CdFh
Om	MgOm	Na ₂ Om	K ₂ Om	FeOm	MnOm	CoOm	NiOm	CuOm	ZnOm	PbOm	CdOm

Для упрощения задачи присутствием Mn в составе гидроксидной сорбирующей фазы пренебрегали. Для сорбента Mc заряд активного центра принят равным 1, для сорбентов Fh и Om – 2. В составе водного раствора учитывалось 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 приняты равными -1 и -2 соответственно.

При задании термодинамических параметров сорбентов нами использовался наиболее простой случай ионного обмена – гомовалентный ионный обмен, когда заряд обменного катиона равен заряду активного центра в обменнике. Тогда, например, для случая обмена Ca²⁺ и двухвалентного катиона Me²⁺ на органическом (двухвалентном) и глинистом (одновалентном) сорбентах реакция обмена имеет вид соответственно:



Константы равновесия этих реакций (с учетом того, что в идеальных растворах $\gamma_i \equiv 1$, т.е. активности численно равны мольным долям) вычисляются по формулам:

$$K_{\text{Me/Ca}} = X_{\text{MeOm}} \cdot a_{\text{Ca}} / X_{\text{CaOm}} \cdot a_{\text{Me}} \quad (3)$$

$$K_{\text{Me/Ca}} = X_{\text{MeMc}_2} \cdot a_{\text{Ca}} / X_{\text{CaMc}_2} \cdot a_{\text{Me}}. \quad (4)$$

Для упрощения работы с одновалентными катионами в расчетах нами было использовано представление этих катионов в сорбированном состоянии в виде Na₂²⁺ и K₂²⁺ (вместо Na⁺ и K⁺). В этом случае реакция обмена такого катиона с Ca²⁺ на органическом сорбенте будет иметь вид:



а на глинистом:



Константы равновесия таких реакций соответственно

$$K_{\text{Me}_2/\text{Ca}} = X_{\text{Me}_2\text{Om}} \cdot a_{\text{Ca}} / X_{\text{CaOm}} \cdot a_{\text{Me}}^2 \quad (7)$$

$$K_{\text{Me}_2/\text{Ca}} = X_{\text{Me}_2\text{Mc}_2} \cdot a_{\text{Ca}} / X_{\text{CaMc}_2} \cdot a_{\text{Me}}^2. \quad (8)$$

В экспериментальных работах по сорбции константы (3, 4, 7, 8) традиционно называются коэффициентами селективности (K_N).

Расчет K_N осуществлялся следующим образом. На первой этапе проводили термодинамический расчет равновесного состояния гомогенной системы – поровой воды, по результатам которого были получены активности свободных катионов металлов в растворе. Коэффициенты активности растворенных веществ рассчитывались по уравнению Дебая–Хюккеля, которое при низких ионных силах (<0,1) дает хорошую точность величин γ_i .

Моделируемая гомогенная система включала 19 независимых компонентов – 17 химических элементов (H, O, Ca, Mg, Na, K, C, S, Cl, Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Pb, Co, Cd) и 2 квазиэлемента (гуминовую кислоту, Hu и фульвокислоту, Fu). Набор растворенных частиц в расчетах включал 120 простых ионов и комплексов, среди которых 100 неорганических и 20 органических комплексов. Источником термодинамических данных по растворенным формам служила база данных UNITHERM (кафедра геохимии МГУ). В банке UNITHERM отсутствуют данные по комплексам Cu, Cd и Co, фульватным и гуматным комплексам, а также карбонатным комплексам некоторых металлов, поэтому мы использовали эффективные и термодинамические константы комплексообразования по литературным данным.

Мольные доли металлов на каждом сорбенте вычисляли на основании экспериментальных данных по трем формам нахождения металлов в донных отложениях, как отношение содержания металла на сорбенте к общей емкости сорбента.

Емкости сорбентов вычислялись, как сумма металлов в соответствующей вытяжке. В итоге: емкость глинистого сорбента была рассчитана по данным аммонийно-ацетатной вытяжки по формуле

$$\text{Mc} = 2\Sigma(\text{Me}^{2+}) + \Sigma(\text{Me}^+), \quad (9)$$

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

$$Fh(Ом) = \Sigma(Me^{2+}) + 0,5\Sigma(Me^{+}). \quad (10)$$

На втором этапе вычисляли коэффициенты селективности по уравнениям (3, 4, 7, 8).

Затем с помощью полученных значений K_N были рассчитаны значения кажущихся приращений свободной энергии Гиббса $\Delta g^{\circ}(T)$ [Борисов и 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]:

$$\Delta g^{\circ}(T)_{Me2X} = 2\Delta g^{\circ}(T)_{Me} - RT \ln K_{эфф} - \Delta g^{\circ}(T)_{Ca} \quad (11)$$

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

где X – соответствующий сорбент.

Предложенная методика моделирования была применена для ДО Иваньковского водохранилища р. Волги, которое служит основным источником водоснабжения г. Москвы. В табл. 2 приведены значения кажущихся $\Delta g^{\circ}(T)$ миналов усредненные для 13 проб.

Таблица 2. 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

Для оценки качества рассчитанных термодинамических параметров необходимо было оценить, как воспроизводятся в модели результаты, полученные аналитическим путем. С этой целью мы провели расчет распределения металлов между сорбентами и поровым раствором, используя вычисленные кажущиеся значения приращений свободной энергии для катионных форм сорбентов.

При моделировании гетерогенной системы «поровая вода – донные отложения» состав системы относительно вышеописанной гомогенной был дополнен 3 квазиэлементами – фазами-сорбентами (Mc, Fh и Om).

Для задания валового состава этой системы по Ca, Mg, Na, K, Mn, Zn, Cu, Ni, Pb, Co, Cd были использована сумма концентраций металлов в поровой воде и извлеченных из осадков вытяжками ацетатно-аммонийным буфером, гидроксиламином и 30%-ным раствором H₂O₂ в пересчете на 1 л порового раствора в соответствии с влажностью осадка. Для Fe была взята сумма концентраций в поровой воде и извлеченных вытяжками ацетатно-аммонийным буфером и 30% раствором H₂O₂. Содержание сорбентов в системе задавали на основании вычислений по уравнениям (9) и (10).

Все расчеты выполняли для условий $T = 25^{\circ}C$, общее давление $P_{общ} = 1$ атм. с помощью пакета программ термодинамического моделирования HCh v.4.3 [Шваров, 1999, 2008].

Верификационный расчет равновесного состояния гетерогенной системы, выполненный с использованием вычисленных эффективных термодинамических параметров сорбентов, точно воспроизводит эмпирическое распределение металлов между поровым раствором и сорбентами.

Литература

- Борисов, М. В., Ю. В. Шваров (1992), *Термодинамика геохимических процессов*, М.: Изд-во Моск. ун-та, 256 с.
- Гаськова, О. Л. (2009), Полуэмпирическая модель описания сорбционных равновесий на поверхности глинистых минералов, *Геохимия*, № 6, сс. 647–659.

ЛИПАТНИКОВА И ДР.: ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

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

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

Шваров, Ю. В. (1999), Алгоритмизация численного равновесного моделирования динамических геохимических процессов, *Геохимия*, № 6, сс. 646–652.

Шваров, Ю. В. (2008), HCh: новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, предоставляемые Windows, *Геохимия*, № 8, сс. 898–903.

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