

# Лекция 1. Моделирование природных процессов – принципиальные подходы.

# Литература:

## Основная:

Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии. // Под ред. С.Р.Крайнова. М., Недра, 1988, 254 с. <https://www.geokniga.org/books/6835>

## Дополнительная:

Борисов М.В., Шваров Ю.В. Термодинамика геохимических процессов. М., МГУ, 1992, 254 с.  
<http://www.geokniga.org/books/5475>

Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. // М., Мир, 1968, 368 с.  
<http://www.geokniga.org/books/19612>

Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические прикладные и экологические аспекты. Изд. 2-е, доп. // М., РАН, 2012, 677 с. <https://www.geokniga.org/books/22282>

Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. // М., Атомиздат, 1971, 239 с. <https://www.geokniga.org/books/25935>

Шваров Ю.В. Алгоритмизация численного равновесного моделирования динамических геохимических процессов. // Геохимия, 1999, № 6, 646-652. <http://www1.geol.msu.ru/deps/geochems/soft/index.html>

Шваров Ю.В. NCh: новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, предоставляемые Windows. // Геохимия, 2008, № 8, 898-903.  
<http://www1.geol.msu.ru/deps/geochems/soft/index.html>

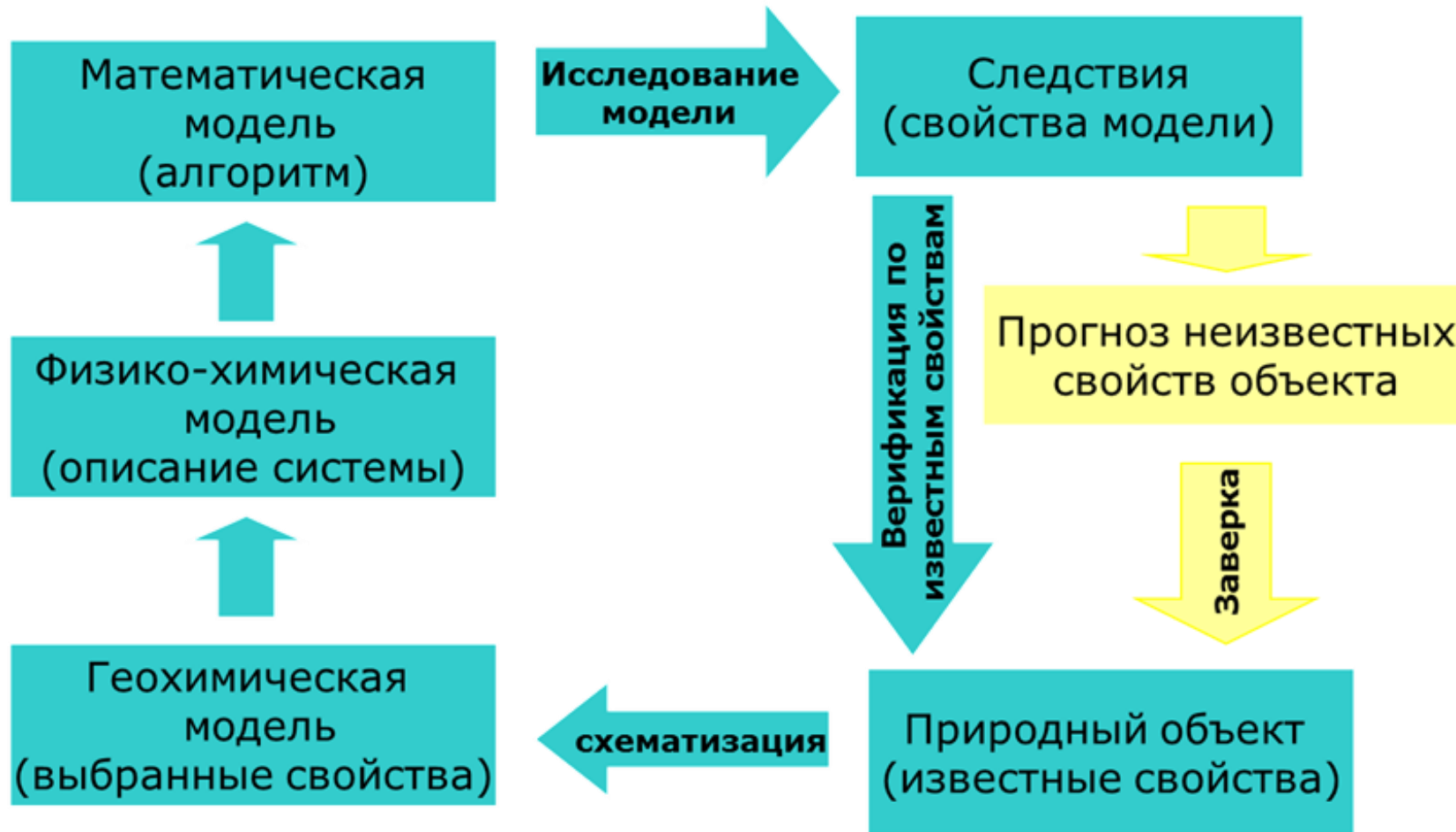
Merkel B.J., Planer-Friedrich B. Groundwater Geochemistry. A Practical Guide to Modeling of Natural and Contaminated Aquatic Systems. 2<sup>nd</sup> edition. Springer, 2008, 208 p.  
<https://www.researchgate.net/publication/252701485>

Zhu C., Anderson G. Environmental Applications of Geochemical Modeling. Cambridge University Press, 2002, 299 p. <https://www.researchgate.net/publication/237952731>

Существо моделирования как метода научного исследования:

объекту ставится в соответствие **модель**, изоморфная объекту в некоторых интересующих исследователя отношениях; модель исследуется, и ее свойства приписываются объекту.

# Методология термодинамического моделирования природных объектов



Задача моделирования – не построение модели, а ее исследование.



Функции уровней термодинамической модели:

Математическая модель представляет собой:

- способ количественного решения уравнений физико-химической модели (алгоритм расчета)
- реализующую его вычислительную программу.

Физико-химическая модель дает описание химического состава геологической модели в терминах физико-химической системы. При использовании в физико-химической модели методов равновесной термодинамики она содержит:

- термодинамические свойства образующихся соединений;
- необходимые для расчета термодинамических равновесий уравнения;
- уравнения, описывающие кинетику реакций и динамику переноса вещества.

Геолого-геохимическая модель определяет:

- пространственно-временные масштабы и Т-Р-условия процесса;
- источники вещества и их минеральные и химические составы;
- способы и характеристики переноса вещества;
- химический и минеральный состав продуктов процесса, их размещение в пространстве.

При всей очевидности, и даже тривиальности трехуровневого строения термодинамической модели, на каждом из ее уровней используются присущие только ему законы и методы, каждый из них содержит собственный набор упрощений и приближений, а соответственно - и собственные источники ошибок.

Важно отметить, что применяемые внутри каждого уровня допущения и аппроксимации (например, использование уравнения Дебая-Хюккеля для расчета коэффициентов активности) часто являются общепринятыми и даже унифицированными, тогда как переходы между уровнями модели и индивидуальны для каждого исследования и часто субъективны.

# Соотношение между экспериментальным и теоретическим моделированием

Преимущество экспериментального моделирования:

- результаты эксперимента имеют объективный характер и слабо зависят от мнения экспериментатора;
- в результате эксперимента могут быть выявлены неизвестные науке/исследователю явления и свойства.

Недостатки экспериментального моделирования:

- эксперименты ограничены по параметрам времени и пространства;
- эксперименты ограничены относительно простыми системами, в сложных системах он могут оказаться неинтерпретируемыми;
- прогностические свойства модели ограничены.

Преимущество теоретического моделирования:

- нет ограничений по времени и пространству;
- нет ограничений по компонентности систем;
- модель может обладать прогностическими способностями.

Недостатки теоретического моделирования:

- модель сильно зависит от субъективности исследователя, поэтому нуждается в обязательной верификации;
- для сложных моделей нужно много входной информации.



# Соотношение между экспериментальным и теоретическим моделированием

В настоящее время наиболее эффективный способ использования экспериментального моделирования – получение реперных точек для калибровки и верификации теоретических моделей.

# Препятствия применению термодинамического моделирования в экологической геохимии

**Фундаментальная причина** – невысокие температуры экзогенных процессов.

**Следствия:**

- кинетическая заторможенность многих химических реакций;
- длительное существование метастабильных состояний в системах;
- нестрогая стехиометрия участвующих твердых фаз, для которых нет надежных величин термодинамических свойств;
- большая дисперсность минеральных частиц, ведущая к большому вкладу поверхностной энергии и значительному влиянию сорбции;
- важная роль сложных органических соединений, в т.ч. – неопределенного состава;
- участие живых организмов, существующих за счет неравновесных процессов;

# Преимущества применения термодинамического моделирования в экологической геохимии

- Относительно хорошая доступность и наблюдаемость (сравнительно с эндогенными процессами), что обеспечивает исследователей возможностями получения большого объема измеряемых характеристик процессов;
- Возможность экспериментальной проверки результатов в лабораторных и даже натурных условиях.

В целом это дает хорошие возможности верификации разрабатываемых моделей.

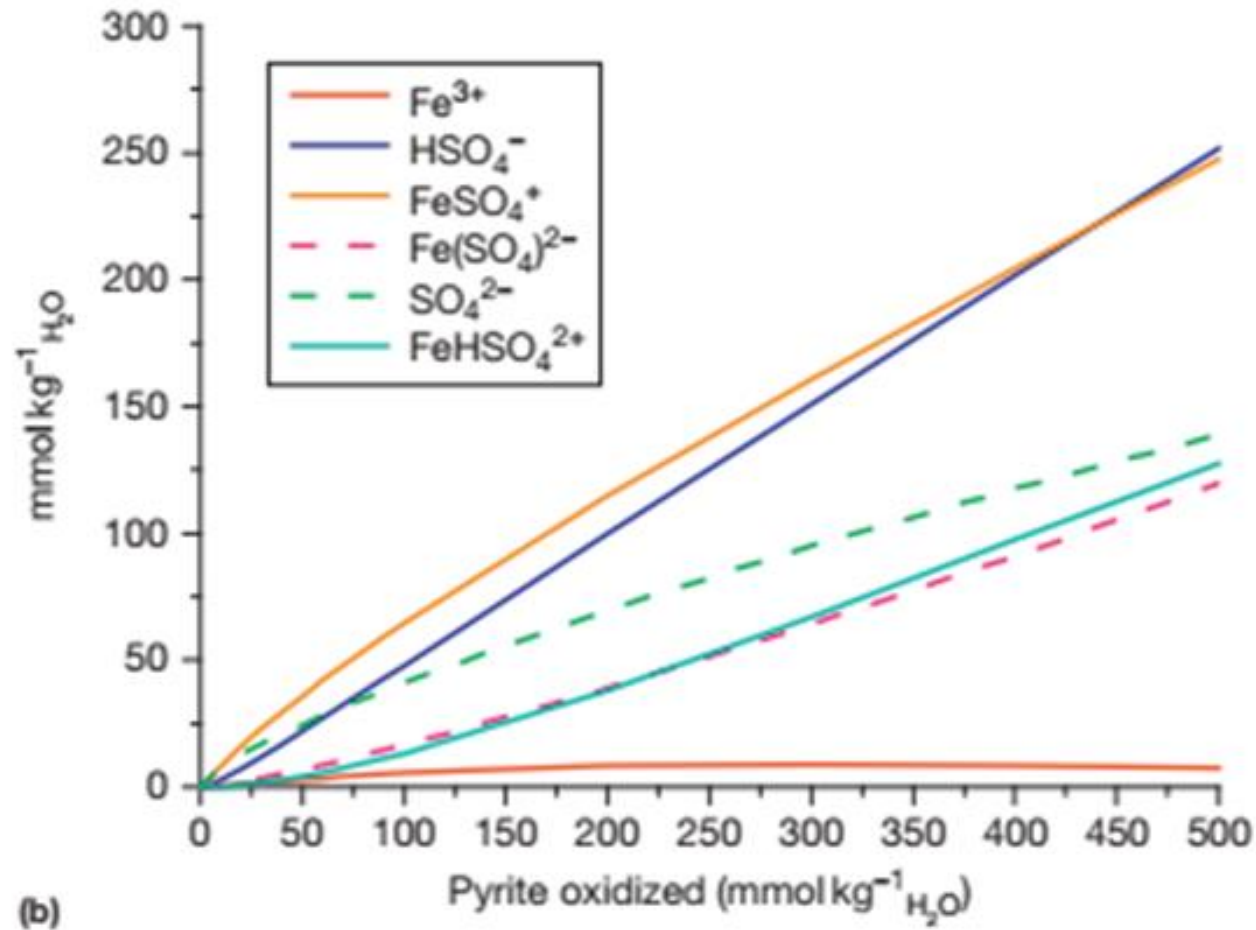
Необходимость получения **прогнозов** изменений в окружающей среде под воздействием антропогенного фактора определяет актуальность разработки способов использования термодинамического моделирования в эколого-геохимических исследованиях.

# Проблемы экологической геохимии, перспективные для применения методов термодинамического моделирования

- Прогнозирование распространения химических загрязнений в окружающей среде (в т.ч., проектирование мониторинга)
- Проектирование полигонов захоронения ТБО и хвостохранилищ, хранилищ токсичных и радиоактивных отходов
- Проектирование закачки стоков и газов в геологические формации
- Прогнозирование изменений качества воды при отборе
- и др.

Примеры успешного применения  
термодинамического моделирования  
в экогеохимии

## Расчет форм нахождения элементов в природных и природно-техногенных водах



Распределение форм элементов в растворе при окислении пирита (термодинамический расчет) (Nordstrom, Campbell, 2013)

**Термодинамические расчеты распределения растворенных форм элементов** (в т.ч. – токсичных) нашли широкое применение в работах по экологической геохимии.

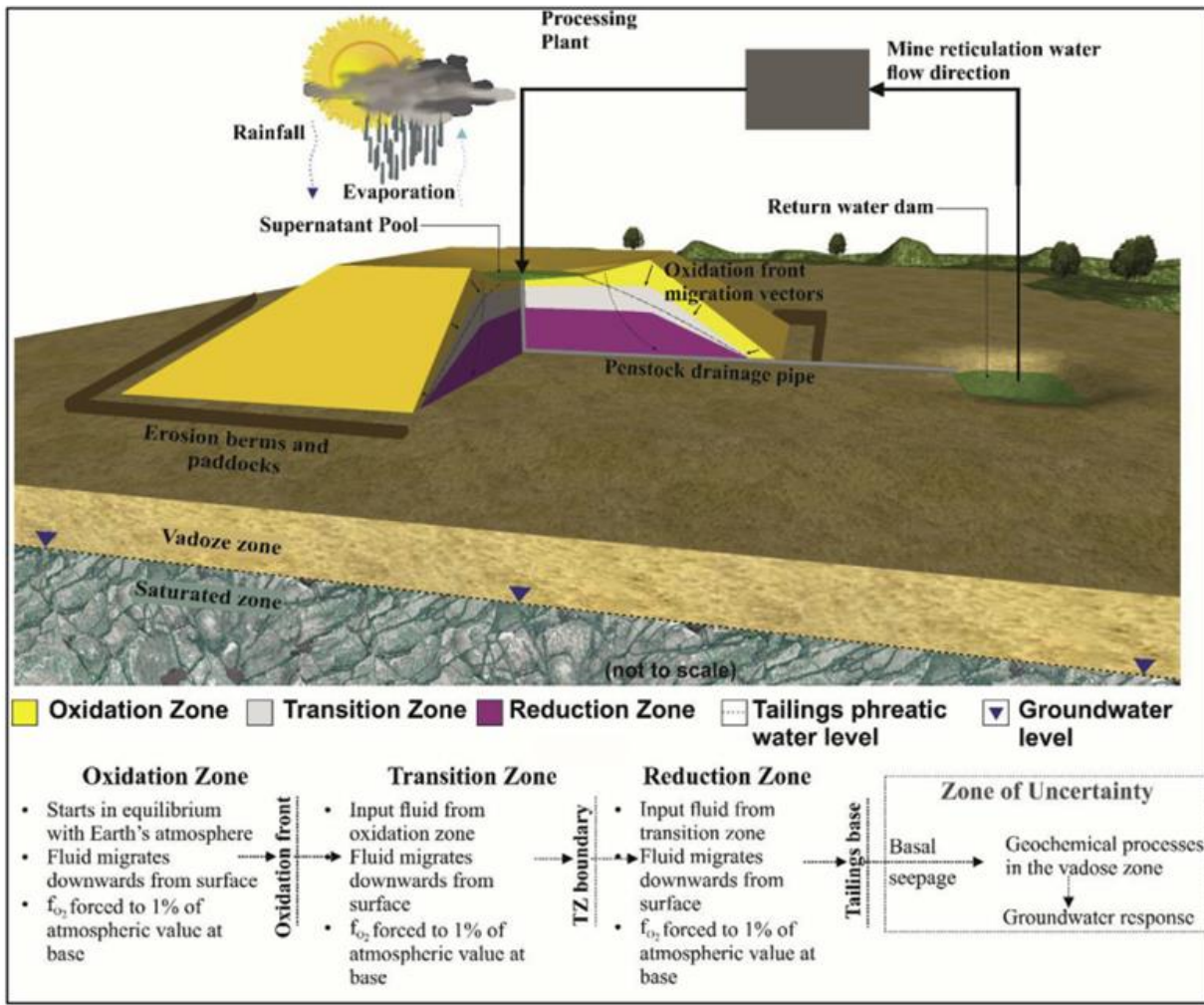
Интерес к таким расчетам объясняется, с одной стороны, тем, что большинство реакций комплексообразования в водной среде протекает быстро и легко достигает равновесия, а с другой стороны, тем, что для многоэлементных растворов (в частности, с микроэлементами – токсикантами), к которым относятся природные воды, нет аналитических методов измерения концентраций индивидуальных комплексных форм. Термодинамические расчеты позволяют эффективно решать задачу определения преобладающих форм переноса токсичных элементов, что и определило популярность такого подхода в эколого-геохимических и эколого-гидрогеологических исследованиях.

**Негативная особенность таких работ – отсутствие хороших способов верификации. Результаты расчета форм нахождения, как правило, никак не контролируются.**

Термодинамическое моделирование успешно применяется для исследования **образования и нейтрализации кислотного дренажа в отвалах и хвостохранилищах горно-рудных предприятий.**

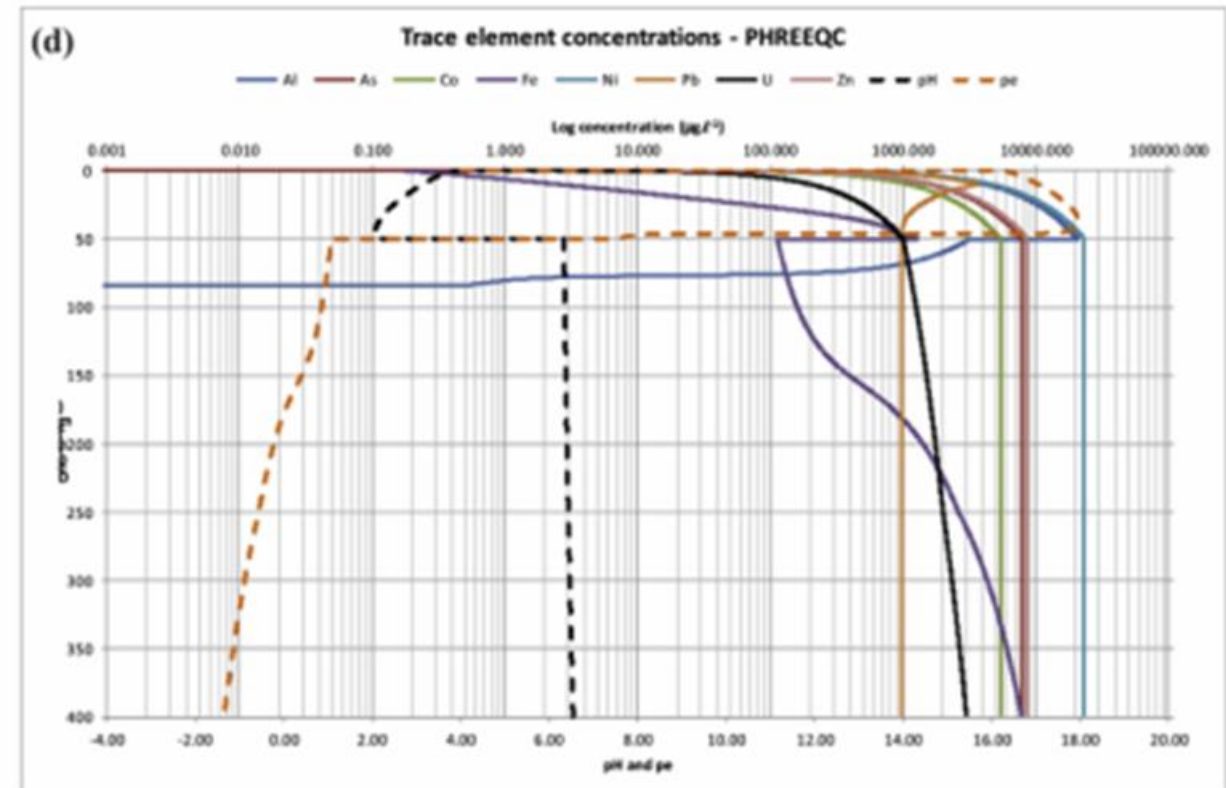
Возможность использования такого подхода определяется тем, что кислотные растворы быстро реагируют с твердыми фазами, в том числе – даже силикатными минералами, а возникающие вторичные минералы имеют сравнительно несложный состав.



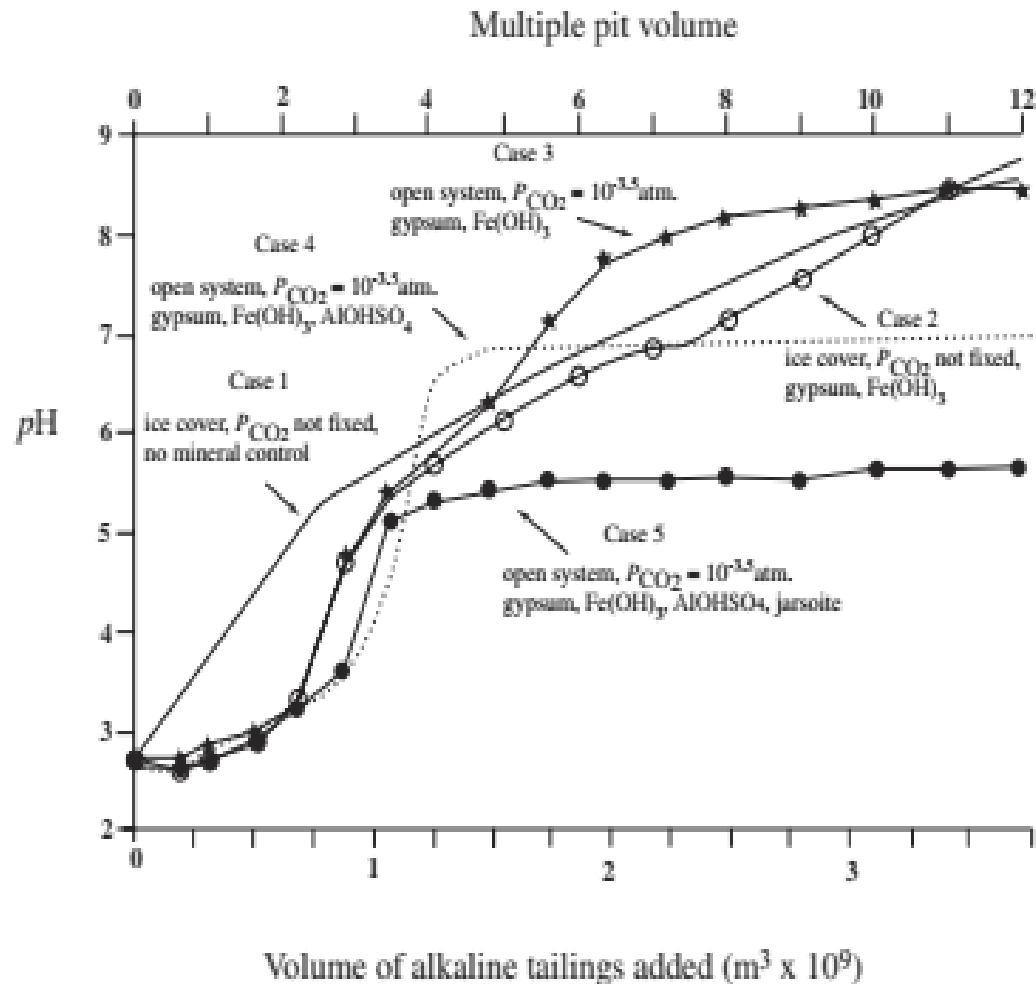


Процессы образования и нейтрализации кислотного дренажа в хвостохранилищах золоторудного района Витватерсранд, ЮАР (Hansen, 2018)

Расчетное изменение концентрации металлов (Fe, Al, As, Cu, Ni, Zn, Pb, U) по глубине в толще осадков хвостохранилища.



## Модель нейтрализации кислотного дренажа (Davis, Ashenberg, 1989)

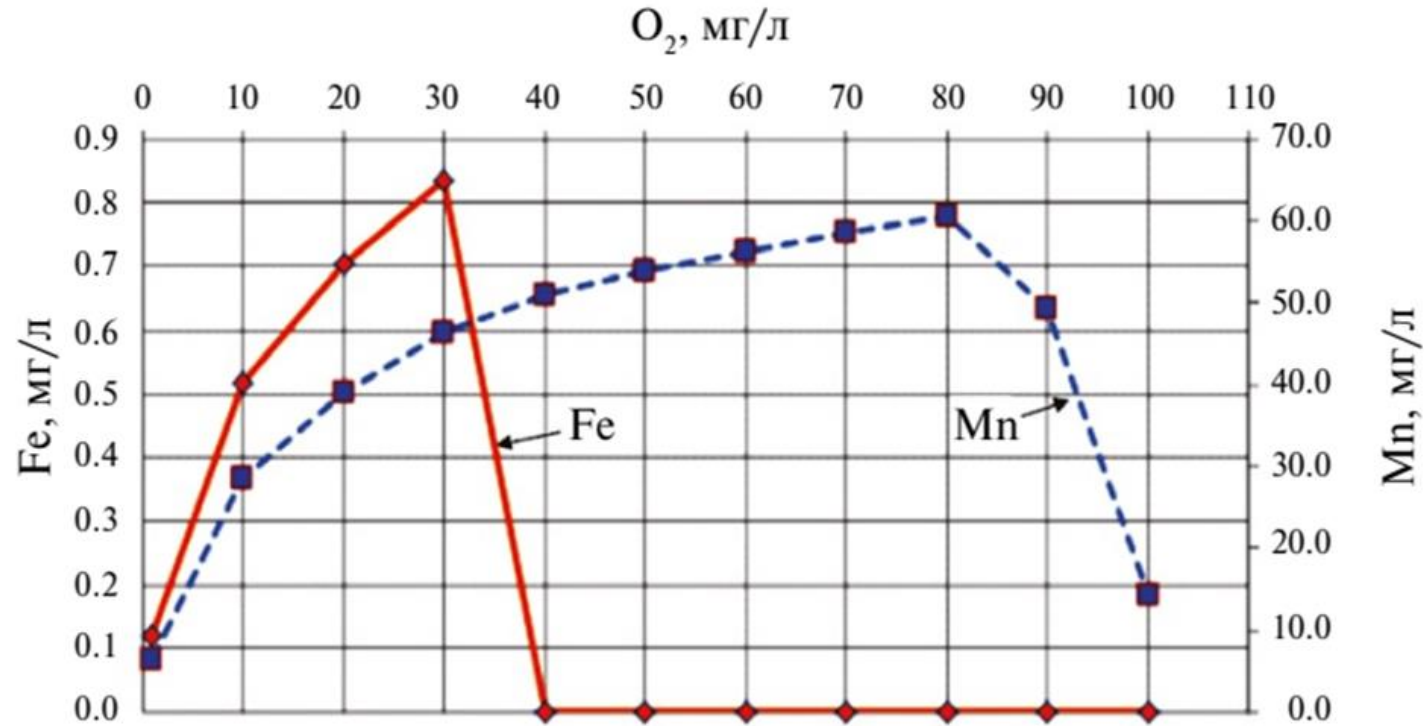


Карьер Berkeley Pond (рудный район Бютт, Монтана, США) после остановки был залит водой, и образовалось искусственное озеро глубиной 540 м, с водой с pH 2,7 и высокими содержаниями Fe, Al, As, Cu, Cd, Zn. Оно переполнялось, и был возможен сток в местные водоносные горизонты и водотоки.

Одна из возможных мер борьбы – нейтрализация кислого искусственного водоема щелочными стоками близлежащего производства с pH 11,3.

Проведен термодинамический расчет необходимых объемов нейтрализующего раствора с учетом выпадения осадков для разных режимов газообмена (по  $\text{CO}_2$ ) воды с воздухом.

## Прогнозирование качества воды при эксплуатации водозаборов.



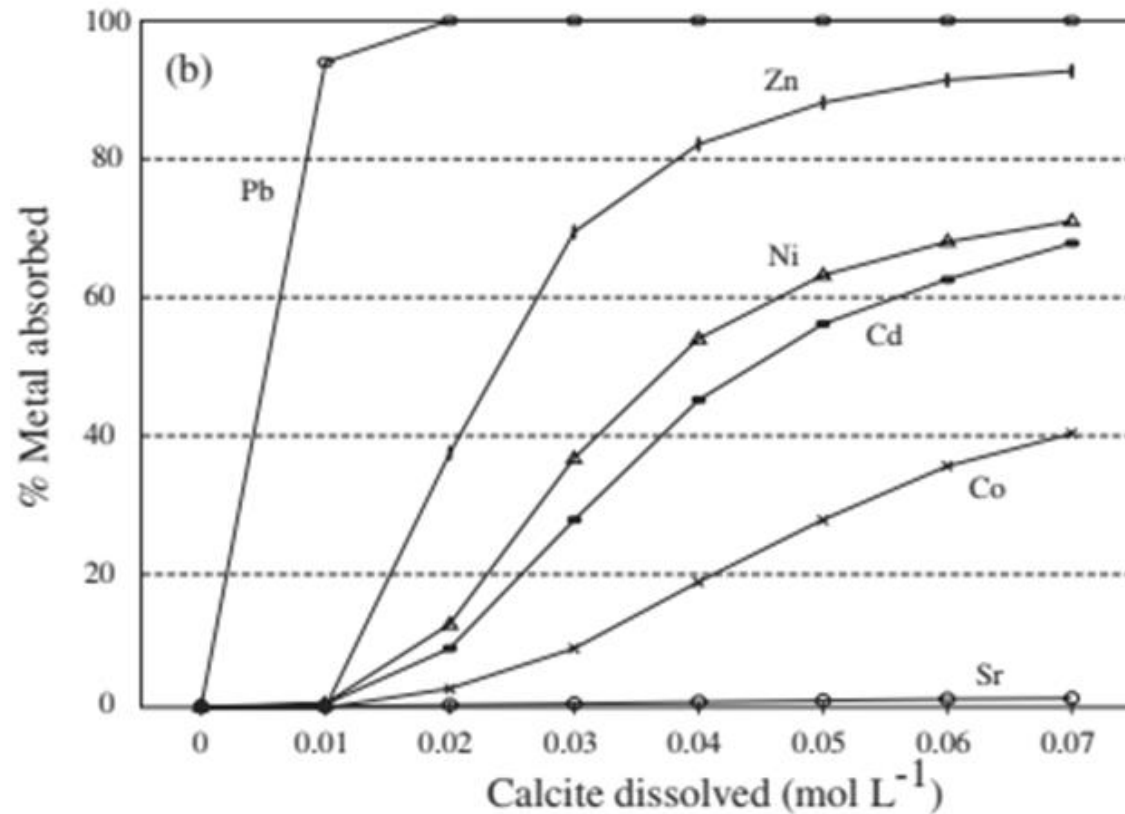
В работе (Рыженко и др., 2019) проведено моделирование осаждения железа и марганца при подземной водоподготовке на месторождении подземных вод в р-не г. Хабаровска

# Очистка стоков сорбцией

Моделирование задержки радионуклидов для хранилища отходов в Ок Ридж, Тенесси, США (Zhu, Anderson, 2003).

Моделировалось сорбционное переосаждение элементов из растворяющихся карбонатов (первичного сорбента) на пленки гидроксидов железа.

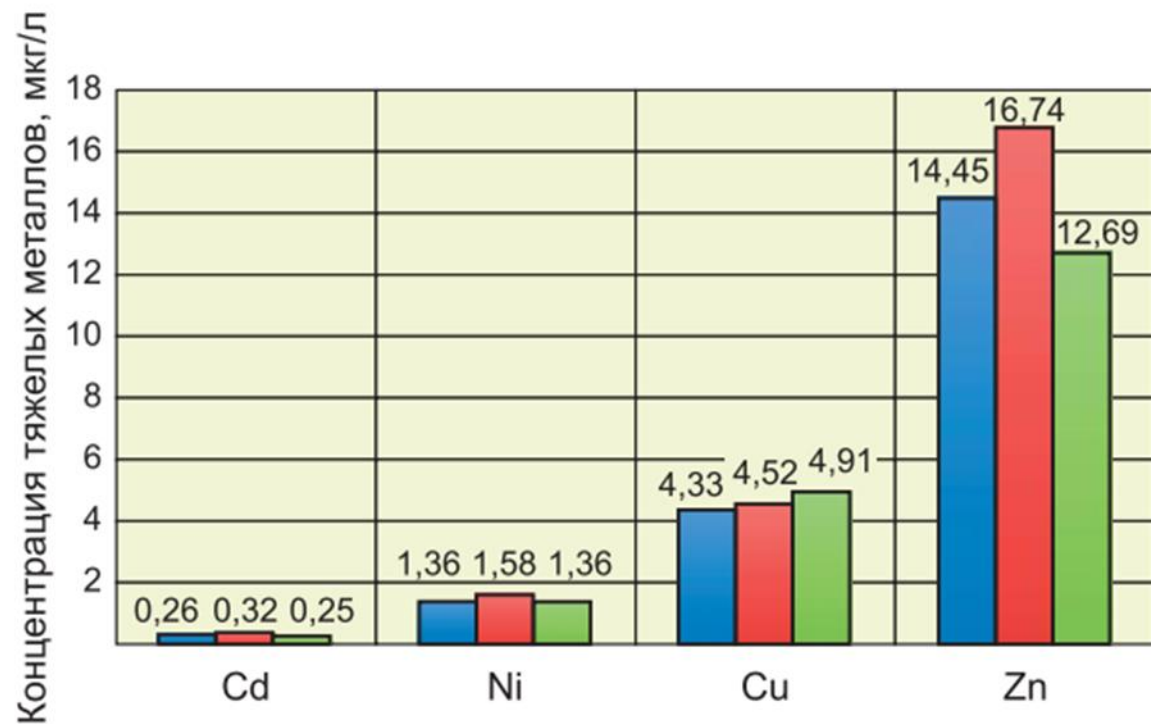
[Цель работы – определить поведение радионуклидов  $^{60}\text{Co}$  и  $^{90}\text{Sr}$  при сорбции из раствора сложного состава, в котором катионы других элементов (Zn, Ni, Cd и др.) конкурируют с радионуклидами.]



Моделирование очищения природных и техногенных вод от токсичных и радиоактивных загрязнений путем сорбции на твердом веществе представляет большой интерес в экологической геохимии вследствие практической важности таких задач.

Использованию термодинамического моделирования для решения задач сорбции препятствует отсутствие универсальной теории сорбционных процессов, удовлетворяющей потребностям экологической геохимии. Препятствием является также сложный и часто неопределенный набор сорбирующих фаз в природных объектах.

В проведенных на кафедре геохимии работах О.В.Соколова и О.А.Липатникова предложили подход к таким задачам, использующий для определения эффективных констант сорбции данные, получаемые методом селективного растворения (например, по схеме Тессье). Такая методика позволила рассчитать распределение микроэлементов – цветных металлов между несколькими присутствующими сорбентами для донных отложений водоемов, и, например, прогнозировать поведение таких элементов при изменении условий в осадках.



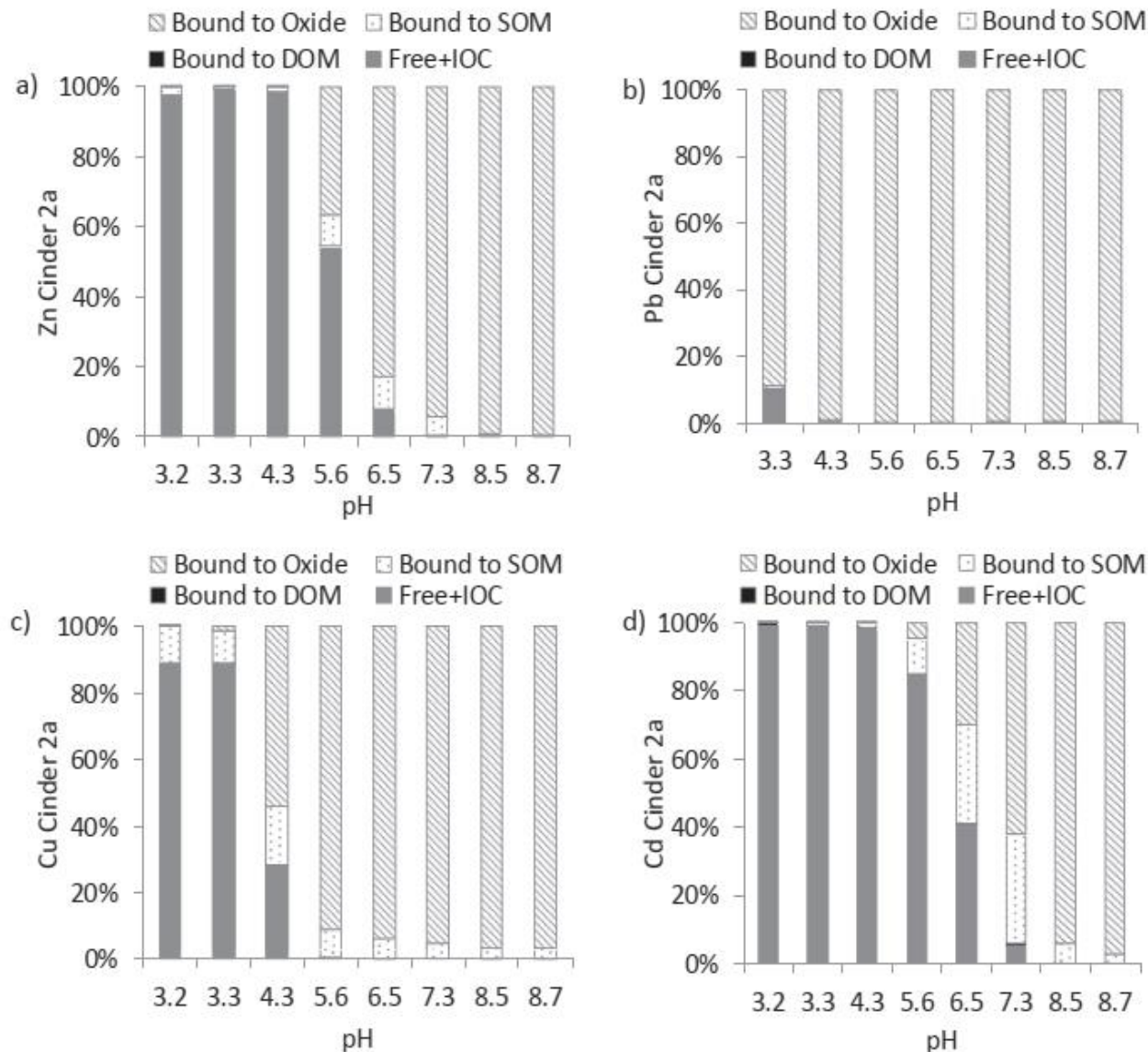
### Результаты моделирования по выходу тяжелых металлов

■ фактические данные (лето 2005 г.); ■ сценарий 1;  
■ сценарий 2

## Прогноз эволюции водных бассейнов

В работе (Болдырев и др., 2016) рассчитан состав поровой воды донных осадков р.Дунай, находящейся в равновесии с несколькими твердыми сорбирующими фазами. На этой основе сделан прогноз о возможности выхода тяжелых металлов из осадков в придонные воды.





Термодинамический расчет  
распределения форм  
геохимически активных элементов  
в пиритном шлаке – отходах  
производства серной кислоты  
(Tiberg et al., 2017)

«Моделирование показало, что адсорбция на (гидр)оксидах Fe является наиболее важным механизмом управления растворимостью для всех металлов, за исключением Zn при pH>6, когда концентрации Zn по-видимому, контролируются собственными Zn-минералами. Чтобы минимизировать выщелачивание Zn, Pb, Cu и Cd из вещества шлаков, стратегии ремедиации должны быть сфокусированы на поддержании pH>6.»

Наиболее интересные перспективы применения термодинамического моделирования к решению эколого-геохимических задач связаны с **комплексированием термодинамических расчетов с гидродинамическими и кинетическими моделями**. В этих моделях, использующих сеточное разбиение геологического пространства, термодинамические равновесия рассчитываются для узлов сеток для описания происходящих в них химических превращений. Такие задачи трудны для реализации, поскольку требуют задания большого и разнородного набора параметров, большого времени счета (что предъявляет жесткие требования к быстродействию и надежности термодинамического блока программных комплексов).

Объединение равновесного и кинетического подходов в рамках общей модели сделано в работах М.В.Мироненко с соавторами (ГЕОХИ), Й.Хараки и Т.Хсу (Геол. служба США и Лаб Лоуренса в Беркли) и др. Применение таких моделей к природным процессам сталкивается с рядом трудностей, в том числе, например, с необходимостью задания площадей поверхности минералов в многоминеральных системах, причем эти площади будут меняться в ходе моделируемого процесса.

В последние годы для решения разнообразных задач гидрогеохимии, в том числе – имеющих экологическую направленность, получил программный комплекс TOUGHREACT (Хсу, Пруесс, 2001). С помощью этого комплекса, в частности, построены модели процессов, происходящих при захоронении  $\text{CO}_2$  в геологических формациях на экспериментальных полигонах Frio-I Brine Pilot (США) и CarbFix (Исландия).



Таким образом, несмотря на значительные трудности применения, термодинамическое моделирование может быть эффективно использовано в эколого-геохимических исследованиях, в том числе – в задачах, решение которых другими методами сложно или вообще невозможно.

