

Лекция 5. Способы преодоления трудностей моделирования гипергенных процессов

Несовершенство аналитических данных по составу природных вод для целей термодинамического моделирования.

1. Отсутствие баланса зарядов в анализах природных вод.

Решение: в программном комплексе **Hch** предусмотрена автоматическая проверка баланса зарядов на этапе задания состава системы (формирование файла Input (*.in)).

Для надежного задания состава по этому параметру рекомендуется задавать состав системы не в ионах, а в «субстанциях» (нейтральных соединениях).

2. Неполный учет форм карбонатного углерода в исходных анализах ($\text{H}_2\text{CO}_3^\circ$), что приводит к смещению расчетных pH в щелочную сторону.

Решение: Можно провести расчет вспомогательной задачи с имеющимся анализом воды, и добавляя $\text{H}_2\text{CO}_3^\circ$ или открыв систему по CO_2 и регулируя P_{CO_2} (что требует меньше работы), подогнать расчетную величину pH под наблюдаемую.

Основной источник затруднений в равновесном термодинамическом моделировании гипергенных геохимических процессов – низкая скорость протекания многих реакций, и сохранение вследствие этого метастабильных состояний природных систем.

Нет достоверного и объективного наблюдательного признака, который говорил бы о том, что состояние природной системы стабильное или метастабильное. Формальное отличие появляется, только если рассчитать энергии модельных аналогов этих состояний, и сравнить вычисленные по ним суммарные энергии системы.

Примеры долго сохраняющихся метастабильных состояний:

А) Тонкодисперсные минеральные вещества (при перекристаллизации освобождается избыточная поверхностная энергия).

Б) Заторможенные окислительно-восстановительные реакции (химическая сульфат-редукция).

В) Сложные органические соединения.

Г) Жизненный цикл бактерий - хемолитотрофов (сохранение промежуточных продуктов метаболизма (органических и неорганических)).

Как рассчитать метастабильное состояние
методами равновесной термодинамики?

Придуманные искусственные приемы

1. Для твердых фаз – исключить заведомо равновесную фазу из условий задачи (файла .st).

Пример: осаждение кальцита из морской воды – исключить при задании фазового состава системы более устойчивый доломит.

2. Разделить в стехиометрической матрице элемент на два «пользовательских» элемента, запретив тем самым превращения их соединений.

Примеры:

А) разделить с помощью программы Unitherm в пользовательской базе данных углерод на два «пользовательских элемента»: С-карбонатный и С*-метановый; тем самым при расчете равновесия в системе будет запрещено восстановление карбонатного углерода и окисление метана.

Б) разделить серу на S – сульфидную и S* - сульфатную; будет запрещено окисление сероводорода и сульфидов.

3. Представить метастабильные органические соединения как «пользовательские элементы», не разрушающиеся в природном процессе.

Пример: фульвокислоты и/или гуминовые кислоты — важные комплексообразователи в поверхностных водах — задать как «пользовательские элементы» Fu и Hm.

При реализации такого подхода возникают две проблемы.

Проблемы при реализации .

А. В экологической геохимии (за редчайшими исключениями) не определяются мольные количества и составы сложных органических кислот.

Выход: можно приближенно оценить концентрации F_u и H_m через содержание растворенного органического вещества (РОВ). Для этого можно использовать информацию о средних молекулярных весах гуминовых и фульвокислот в природных водах – 40000 и 1500 (по работам Г.М.Варшал, В.М.Швеца и др.), с учетом соотношения групп кислот 1:10 и того, что гуминовые кислоты преимущественно одноосновные, а фульвокислоты – двухосновные.

Аналогичным способом можно использовать данные по окисляемости (перманганатной или бихроматной).

Наибольшая погрешность при таком подходе связана с неопределенностью молекулярных масс органических кислот для конкретного природного объекта.

Б. В химической термодинамике нет способа определения свободных энергий групп сложных органических кислот и их комплексов.

Выход: При задании Fu и Hm как «пользовательских элементов» в базе Unitherm для их ионов (Fu^- , Hm^-) и образуемых ими комплексов вводятся шкалы «кажущихся свободных энергий». Для свободных ионов они приняты равными 0, для комплексов, вычисляются через константы образования.

4. Задать самый медленный процесс как параметр пути реакции (ξ - метод пути реакции Г.Хелгесона), и моделировать протекание необратимого процесса по шагам этой переменной или ступенчатым реактором.

Пример: модели взаимодействия «вода-порода»

