

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Геологический факультет

УТВЕРЖДАЮ

**Декан Геологического факультета
академик**

_____/Д.Ю.Пушаровский/
« ____ » _____ 20 ____ г.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ

Термодинамическое моделирование эколого-геохимических систем

Авторы-составители: Гричук Д.В., Липатникова О.А.

Уровень высшего образования:

Магистратура

Направление подготовки:

05.03.01 Геология

Направленность (профиль) ОПОП:

Экологическая геология

Магистерская программа

Экологическая геология

Форма обучения:

Очная

Рабочая программа рассмотрена и одобрена

Учебно-методическим Советом Геологического факультета

(протокол № _____, _____)

Москва 20__

Рабочая программа дисциплины (модуля) разработана в соответствии с самостоятельно установленным МГУ образовательным стандартом (ОС МГУ) для реализуемых основных профессиональных образовательных программ высшего образования по направлению подготовки «Геология» (*программы бакалавриата, магистратуры, реализуемых последовательно по схеме интегрированной подготовки*) в редакции приказа МГУ от 30 декабря 2016 г.

Год (годы) приема на обучение – 2018.

© Геологический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова
Программа не может быть использована другими подразделениями университета и другими вузами без разрешения факультета.

Цель и задачи дисциплины

Целью дисциплины "Термодинамическое моделирование эколого-геохимических систем" является освоение методов и приемов термодинамического моделирования геохимических процессов в природно-техногенных системах.

Задачи – приобретение знаний об особенностях и ограничениях применения термодинамического моделирования к низкотемпературным природным процессам, освоение методики проведения термодинамических расчетов с помощью программного комплекса HCh, овладение навыками термодинамического моделирования геохимических процессов, знакомство с возможными ошибками при постановке и интерпретации задач моделирования, актуальных для экологической геохимии.

1. Место дисциплины в структуре ОПОП ВО – вариативная часть, профессиональный цикл, профессиональные дисциплины по выбору, курс – II, семестр – 3.

2. Входные требования для освоения дисциплины, предварительные условия:

освоение программы бакалавриата по профилю «Экологическая геология», дисциплин «Термодинамика природных процессов», «Моделирование взаимодействия «вода-порода»», «Термодинамическое обеспечение моделирования геохимических процессов».

Дисциплина необходимо в качестве предшествующей для научно-исследовательской работы и выполнения выпускных квалификационных работ.

3. Результаты обучения по дисциплине, соотнесенные с требуемыми компетенциями выпускников.

Компетенции выпускников, формируемые (полностью или частично) при реализации дисциплины:

ОПК-2.М Способность самостоятельно формулировать цели работы, устанавливать последовательность решения профессиональных задач (формируется частично);

ОПК-4.М Способность применять на практике знания фундаментальных и прикладных разделов дисциплин, определяющих профиль подготовки (формируется частично);

ОПК-5.М Способность использовать современные вычислительные методы и компьютерные технологии для решения задач профессиональной деятельности (формируется частично);

ПК-3.М Способность самостоятельно проводить научные исследования с помощью современного оборудования, информационных технологий, с использованием новейшего отечественного и зарубежного опыта (формируется частично);

ПК-4.М Способность создавать и исследовать модели изучаемых объектов на основе использования теоретических и практических знаний в области геологии (формируется частично).

Планируемые результаты обучения по дисциплине:

Знать: законы равновесной термодинамики; основные методы и подходы, используемые для термодинамического моделирования природных процессов; особенности постановки задач и интерпретации результатов при моделировании низкотемпературных процессов; типичные задачи моделирования природно-техногенных систем.

Уметь: проводить физико-химические расчеты состояния природно-техногенных систем с помощью программных комплексов HCh и Visual MINTEQ.

Владеть: навыками подготовки задач в программных комплексах HCh и Visual MINTEQ, проведения расчетов, моделирующих протекание процессов, характерных для природно-техногенных систем.

4. Формат обучения – лекционные и семинарские занятия.

5. Объем дисциплины (модуля) составляет 2 з.е., в том числе 42 академических часа, отведенных на контактную работу обучающихся с преподавателем (14 часов – занятия

лекционного типа, **28** часов – занятия семинарского типа), **30** академических часов на самостоятельную работу обучающихся. Форма промежуточной аттестации – экзамен.

6. Содержание дисциплины (модуля), структурированное по темам (разделам) с указанием отведенного на них количества академических часов и виды учебных занятий

Краткое содержание дисциплины (аннотация):

В курсе "Термодинамическое моделирование эколого-геохимических систем" рассматриваются следующие вопросы:

- теоретические основы химической термодинамики;
- используемые подходы при моделировании природных процессов, ограничения метода, типичные эколого-геохимические задачи, верификация моделей;
- знакомство с существующими базами данных термодинамических констант устойчивости комплексных соединений;
- организация программного комплекса термодинамического моделирования HCh, требования к входным данным, конструкция входных файлов; способы организации расчетов при моделировании процессов;
- организация программного комплекса термодинамического моделирования Visual MINTEQ, интерфейс, требования к входным данным, использование меню и опций для импорта и экспорта данных в/из Excel;
- расчет форм нахождения микроэлементов в поверхностных водах с использованием программ HCh for Windows и Visual-MINTEQ с учетом и без учета комплексообразования с органическими кислотами;
- методика и особенности интерпретации результатов моделирования.

Наименование и краткое содержание разделов и тем дисциплины (модуля), Форма промежуточной аттестации по дисциплине (модулю)	Всего (часы)	В том числе				
		Контактная работа (работа во взаимодействии с преподавателем) Виды контактной работы, часы				Самостоятельная работа обучающегося, часы *
		Занятия лекционного типа	Занятия лабораторного типа	Занятия семинарского типа	Всего	
Раздел 1. Моделирование природных процессов – теоретические основы и принципиальные подходы.		4		–	4	Подготовка к контрольному опросу, 2 часа
Раздел 2. Базы данных термодинамических констант устойчивости комплексных соединений		–		6	6	Составление баз данных, 6 часов
Раздел 3. Программный пакет HCh: использование для решения эколого-геохимических задач		4		12	16	3 расчетно-графических работы, 8 часов
Раздел 4. Программный пакет Visual-MINTEQ		2		10	12	1 расчетно-графическая работа , 6 часов
Раздел 5. Моделирование эколого-геохимических систем: решения, ограничения, ошибки пользователей.		4		–	4	Подготовка к контрольному опросу, 2 часа
Промежуточная аттестация <u>экзамен</u>						6 часов
Итого	72	42				30

Содержание разделов дисциплины:

1. Моделирование природных процессов – теоретические основы и принципиальные подходы.

Методология моделирования. Проблемы при применении термодинамического моделирования к гипергенным процессам (причины, следствия, способы преодоления). Теоретические основы моделирования. Метод минимизации термодинамического потенциала системы. Типы химических реакторов по характеру переноса вещества. Типы моделей для описания взаимодействия «вода–порода».

2. Базы данных термодинамических констант устойчивости комплексных соединений

Знакомство с существующими базами данных термодинамических констант устойчивости комплексных соединений: IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), NIST (National Institute of Standards and Technology), JESS (Joint Expert Speciation System). Составление сводных таблиц констант устойчивости комплексов соединений микроэлементов с неорганическими и органическими лигандами (по вариантам). Обсуждение неоднозначности констант.

3. Программный пакет HCh: использование для решения эколого-геохимических задач

База термодинамических данных Unitherm. Понятие квазиэлемента. Выбор значений констант основных комплексов, характерных для природных вод, для внесения в банк данных Unitherm. Создание пользовательской базы данных.

Принципы работы программы Gibbs. Расчет форм нахождения микроэлементов в растворе, при использовании для задания системы опции «Ионы и комплексы»: формулировка геологической модели задачи; формирование файлов *.st, *.bl, *.in; работа с данными; перенос результатов расчетов в Excel, построение графиков и их анализ.

Задание моделируемой системы через опцию «Субстанции»: пересчет аналитических данных макросостава воды на субстанции в Excel, расчеты в программе Gibbs, оценка относительной ошибки расчетов.

4. Программный пакет Visual-MINTEQ

Знакомство с программным пакетом термодинамического моделирования низкотемпературных процессов Visual MINTEQ: установка на персональный компьютер, интерфейс, требования к входным данным, использование меню и опций для импорта и экспорта данных в/из Excel. Обсуждение основных моделей комплексообразования с органическими кислотами, используемых в Visual MINTEQ (Стокгольмская гуминовая модель (SHM) и модель NICA-Donnan): их сходство и различия. Расчет форм нахождения микроэлементов в растворе с учетом и без учета комплексообразования с органическими лигандами. Обработка полученных результатов, построение графиков. Сравнение распределений микроэлементов по формам нахождения, полученных с использованием различных программ термодинамического моделирования.

5. Моделирование эколого-геохимических систем: решения, ограничения, ошибки пользователей.

Примеры успешного применения моделирования в экологической геохимии. Роль экспериментальных исследований в создании теоретических моделей. Представление метастабильных состояний в равновесных моделях природных систем. Характерные примеры ошибок при применении термодинамического моделирования к гипергенным процессам, в том числе – в эколого-геохимических исследованиях.

7. Фонд оценочных средств (ФОС) для оценивания результатов обучения по дисциплине (модулю)

7.1. Типовые контрольные задания или иные материалы для проведения текущего контроля успеваемости.

Текущий контроль усвоения дисциплины проводится путем контрольных опросов по теоретическим разделам курса и выполнения расчетно-графических работ по практическим разделам.

Примерный перечень вопросов на контрольных опросах:

По разделу 1 Моделирование природных процессов – теоретические основы и принципиальные подходы.

- 1 Методология моделирования природных процессов (привести и описать схему используемого подхода).
- 2 Преимущества и недостатки метода минимизации и метода констант равновесия с позиций пользователя в экологической геохимии.
- 3 Классификация химических реакторов по характеру переноса вещества.
- 4 Типы моделей, предложенных для описания взаимодействия «вода–порода».
- 5 Способы представления кинетики процессов в задачах, решаемых методом равновесной
- 6 Способ включения органического вещества в задачи, решаемые методом минимизации термодинамического потенциала.

По разделу 5 Моделирование эколого-геохимических систем: решения, ограничения, ошибки пользователей.

- 1 Характерные типы эколого-геохимических задач, успешно решаемые методами термодинамического моделирования.
- 2 Соотношение экспериментального и теоретического моделирования в экологической
- 3 Природа препятствий для применения равновесного моделирования к низкотемпературным природным системам.
- 4 Пути представления многообразия форм нахождения токсичных элементов в термодинамических моделях.
- 5 Существо проблемы «back-reactions» при описании процессов с фильтрацией воды.
- 6 Почему при моделировании обязательна процедура верификации?

Перечень практических заданий для проведения текущего контроля:

Название	Содержание
Составление баз данных констант устойчивости комплексных соединений	Подготовка сводных таблиц по константам устойчивости неорганических и органических соединений Cu, Zn, Cd и Pb, используемых в различных базах данных (по вариантам). Проанализировать различия в значениях констант.
Ввод в банк данных Unitherm и редактирование информации. Создание пользовательской базы данных.	Добавление пользовательского элемента Fu. Выбор значений констант устойчивости основных комплексных соединений, характерных для природных вод (гидроксокомплекс, хлоридный, сульфатный, карбонатный, фульватный), которыми будет дополнен банк данных Unitherm, на основании составленных при выполнении первой самостоятельной работы таблиц Обоснование сделанного выбора. Внесение комплексов и соответствующих констант в банк данных Unitherm.
Расчет форм нахождения микроэлементов в различных по макросоставу поверхностных водах с использованием программного пакета HCh	Формулировка геологической модели задачи. Подготовка аналитических данных для внесения в программу Gibbs. Расчет форм нахождения микроэлементов (Cu, Zn, Cd, Pb) в поверхностных водах на примере района Урупского хвостохранилища в двух вариантах (с учетом и без учета комплексообразования с органическими кислотами). Обработку результатов расчетов каждый студент проводит по тому элементу, по которому он готовил

Название	Содержание
	базу данных констант устойчивости комплексных соединений. Итоговые значения представляются в виде таблиц, в которых указано процентное содержание каждого комплекса, а также в виде диаграмм, иллюстрирующих формы нахождения микроэлементов в различных типах вод. Кроме того, дается словесное описание распределения микроэлементов в растворе по формам нахождения.
Пересчет макросостава раствора с ионов и комплексов на субстанции	Пересчет состава раствора в Excel с ионов и комплексов на возможные субстанции. Расчет состава системы в HCh. Сравнение количества молей ионов, образовавшихся в расчетах с лабораторными аналитическими данными и оценка относительной ошибки.
Расчет форм нахождения микроэлементов в различных по макросоставу поверхностных водах с использованием программного пакета Visual MINTEQ	Расчет форм нахождения микроэлементов (Cu, Zn, Cd, Pb) в поверхностных водах на примере района Урупского хвостохранилища в трех вариантах (без учета комплексообразования с органическими кислотами и с его учетом по двум используемым в Visual MINTEQ моделям представления растворенного органического вещества: SHM и NICA-Donnan). Обработку результатов расчетов каждый студент проводит по тому элементу, по которому он готовил базу данных констант устойчивости комплексных соединений. Итоговые значения представляются в виде таблиц, в которых указано процентное содержание каждого комплекса, а также в виде диаграмм, иллюстрирующих формы нахождения микроэлементов в различных типах вод. Кроме того, дается словесное описание распределения микроэлементов в растворе по формам нахождения.

7.2. Типовые контрольные задания или иные материалы для проведения промежуточной аттестации.

Примерный перечень вопросов при промежуточной аттестации:

1. Типы моделей для описания взаимодействия «вода–порода».
2. Природа препятствий для применения равновесного моделирования к низкотемпературным природным системам.
3. Преимущества и недостатки метода минимизации и метода констант равновесия с позиций пользователя в экологической геохимии.
4. Термодинамические константы устойчивости комплексных соединений и существующие базы данных по ним.
5. Причины неоднозначности термодинамических характеристик веществ.
6. Ввод в банк данных Unitherm и редактирование информации. Создание пользовательской базы данных.
7. Структура программного комплекса HCh. Типы создаваемых файлов.
8. Структура программного комплекса Visual MINTEQ: требования к входным данным, использование меню и опций для импорта и экспорта данных в/из Excel

9. Стокгольмская гуминовая модель (SHM) и ее использование в программном комплексе Visual MINTEQ
10. Использование модели NICA-Donnan для оценки комплексообразование металлов с органическими кислотами
11. Типы задач, для решения которых можно использовать программный комплекс Visual MINTEQ.
12. Примеры задач, для решения которых не применим программный комплекс Visual MINTEQ.

Шкала и критерии оценивания результатов обучения по дисциплине.

Результаты обучения	«Неудовлетворительно»	«Удовлетворительно»	«Хорошо»	«Отлично»
Знания: законы равновесной термодинамики; основные методы и подходы, используемые для термодинамического моделирования природных процессов; особенности постановки задач и интерпретации результатов при моделировании низкотемпературных процессов; типичные задачи моделирования природно-техногенных систем.	Знания отсутствуют	Фрагментарные знания	Общие, но не структурированные знания	Систематические знания
Умения: выполнение физико-химических расчетов состояния природно-техногенных систем с помощью программных комплексов HCh и Visual MINTEQ	Умения отсутствуют	В целом успешное, но не систематическое умение, допускает неточности непринципиального характера	В целом успешное, но содержащее отдельные пробелы умение использовать возможности программных комплексов.	Успешное умение использовать возможности термодинамического моделирования для решения геохимических задач.
Владения: навыками подготовки задач в программных комплексах HCh и Visual MINTEQ, проведения расчетов, моделирующих протекание процессов, характерных для природно-техногенных систем.	Навыки владения отсутствуют	Фрагментарное владение методикой, наличие отдельных навыков	В целом сформированные навыки использования программных комплексов, но имеется определенная неуверенность.	Владение методами моделирования низкотемпературных процессов в программных комплексах HCh и Visual MINTEQ

8. Ресурсное обеспечение:

А) Перечень основной и дополнительной литературы.

- основная литература:

Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии. // Под ред. С.Р.Крайнова. М., Недра, 1988, 254 с.

- дополнительная литература:

Борисов М.В., Шваров Ю.В. Термодинамика геохимических процессов. М., МГУ, 1992, 254 с.

Бортникова С.Б., Гаськова О.Л., Бессонова Е.П. Геохимия техногенных систем. // Новосибирск, Академическое изд-во "Гео", 2006, 169 с.

Гричук Д.В. Термодинамические модели субмаринных гидротермальных систем. // М.: Научный мир, 2000, 304 с.

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.

Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. // М., Атомиздат, 1971, 239 с.

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

Шваров Ю.В. HCh: новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, предоставляемые Windows. // Геохимия, 2008, № 8, 898-903.

Allison J.D., Brown D.S., Novo-Gradac K.J. 1991. MINTEQA2/PRODEFA2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: Version 3•0 Users' Manual. U.S. EPA, Athens, Georgia.

Gustafson J.P. 2001. Modeling the Acid-Base Properties and Metal Complexation of Humic Substances with the Stockholm Humic Model. Journal of Colloid and Interface Science. 244, P. 102-112

Gustafson J.P. 2004. Visual MINTEQ, Version 2•30: A Windows version of MINTEQA2, version 4•0

Kinniburgh D.G., van Riemsdijk W.H., Koopal L.K., Borkovec M., Benedetti M.F., Avena M. J. 1999. Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency. Colloids and Surfaces. Physicochemical and Engineering Aspects. 151. P.147-166

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

May P.M. 2000. A Simple, General and Robust Function for Equilibria in Aqueous Electrolyte Solutions to High Ionic Strength and Temperature. Webmaster, Murdoch University, Australia.

May P.M., Murray K. 2001. Database of Chemical Reactions Designed to Achieve Thermodynamic Consistency Automatically. Webmaster, Murdoch University, Australia.

Nordstrom D.K. 2004. Modeling low-temperature geochemical processes. In Treatise on Geochemistry, vol. 5, Holland HD, Surface and Ground Water, Weathering, and Soils, Elsevier Pergamon: Amsterdam. P. 37-72.

Powell K. J., Brown P. L., Byrne R. H., Gajda T., Hefter G., Sjöberg S. and Wanner H. 2007. Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands. Part 2: The Cu^{2+} — OH^- , Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , and PO_4^{3-} systems (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry. Vol. 79. N 5. P. 895-950.

Powell K. J., Brown P. L., Byrne R. H., Gajda T., Hefter G., Leuz A.-K., Sjöberg S. and Wanner H. 2009. Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands. Part 3: The Pb^{2+} + OH^- , Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , and PO_4^{3-} systems (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry. Vol. 81. N 12. P. 2425-2476.

- Powell K. J., Brown P. L., Byrne R. H., Gajda T., Hefter G., Leuz A.-K., Sjöberg S. and Wanner H. 2011. Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands. Part 4: The $\text{Cd}^{2+} + \text{OH}^-$, Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , and PO_4^{3-} systems (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry. Vol. 83. N 5. P. 1163–1214.
- Powell K. J., Brown P. L., Byrne R. H., Gajda T., Hefter G., Leuz A.-K., Sjöberg S. and Wanner H. 2013. Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands. Part 5: The $\text{Zn}^{2+} + \text{OH}^-$, Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , and PO_4^{3-} systems (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry. Vol. 85. N 12. P. 2249–2311.
- Schnitzer M., Scinner S.I.M. 1967. Organo-metallic interaction in soil: 7. Stability constants of Pb, Ni, Co, Ca, Mn and Mg-fulvic acid complexes // Soil Sci. Vol. 103. P. 247–252.
- Smith R. M. and Martell A. E. NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database. 2004.
- Shvarov Yu. A suite of programs, OptimA, OptimB, OptimC, and OptimS compatible with the Unitherm database, for deriving the thermodynamic properties of aqueous species from solubility, potentiometry and spectroscopy measurements. // Applied Geochemistry, 2015, vol. 55, 17-27.
- Turner D.R., Whitfield M., Dickson A.G. 1981. The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25°C and 1 atm pressure // Geochimica et Cosmochimica Acta. Vol. 45. N 6. P. 855-881.

- методические материалы:

Инструкция пользователя пакета программ HCh. МГУ, 2009. – <http://www.geol.msu.ru/deps/geochems/soft/index.html>

MINTEQA2/PRODEFA2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: User Manual Supplement for Version 4.0 <https://vminteq.lwr.kth.se/>

Б) Перечень лицензионного программного обеспечения пакеты программ: Microsoft Office Excel, Microsoft Office PowerPoint.

Г) программное обеспечение и Интернет-ресурсы: программный пакет термодинамического моделирования HCh (автор Ю.В.Шваров) <http://www.geol.msu.ru/deps/geochems/soft/index.html>, программный пакет Visual MINTEQ <https://vminteq.lwr.kth.se/download/>

Д) Материально-технического обеспечение: - персональные компьютеры.

9. Язык преподавания – русский.

10. Преподаватели – Гричук Д.В., Липатникова О.А.

11. Авторы программы – Гричук Д.В., Липатникова О.А.