

**РАСЧЁТ ФОРМ СУЩЕСТВОВАНИЯ КОМПОНЕНТОВ И ХАРАКТЕРА
ГЕОХИМИЧЕСКОЙ СРЕДЫ (Еh, pH, МИНЕРАЛИЗАЦИЯ)
В ПОДСИСТЕМАХ – ГЛУБИННЫХ ВОДАХ РЕЗЕРВУАРОВ ОЗ. БАЙКАЛ ЧЕРЕЗ
ВНУТРЕННИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ,
РАВНОВЕСНЫЕ С ПАРАМЕТРАМИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

О.Ю. Астраханцева, К.В. Чудненко

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН. (г. Иркутск)

Созданы равновесные с физико-химическими параметрами внешней среды физико-химические модели вещества глубинных вод оз. Байкал при среднемноголетних, присущих каждой подсистеме температурах, и рассчитан их полный компонентный состав, включая ионы, сложные нейтральные и заряженные ассоциаты. Модели вещества глубинных вод оз. Байкал показали, что характеристики кислотно-основных и окислительно-восстановительных состояний этих геохимических подсистем, определяемых соответственно величинами pH и Eh, различаются, также как и общая минерализация. Установлено, в виде каких химических соединений компоненты присутствуют в глубинных водах.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: МОДЕЛЬ ВЕЩЕСТВА, ОЗЕРО БАЙКАЛ.

Установлено, что неоднородность сил гравитации по акватории озера (различие градиента силы гравитации в резервуарах) из-за морфологических характеристик – резкой расчлененности дна, является тем фактором, который определяет структуру вещества как иерархическую – состоящую из неравновесных друг с другом пяти резервуаров с отличающимися физико-химическими состояниями, но равновесных с веществом окружающей среды, т.е. находящуюся в постоянстве своего состояния (стационарная система) [Астраханцева, Чудненко, Глазунов, 2010]. Озеро Байкал – статистическая система с точки зрения исторического времени и динамическая система с точки зрения периода 1 год. Процесс или динамика – множество значений системы, изменяющиеся во времени. Равновесные модели вещества вод оз. Байкал – статистические модели – модели конкретного среднемноголетнего состояния геохимической среды. Любая система внутренне неоднородна, что позволяет различать составные части самой системы, причем некоторые части системы, в свою очередь, могут быть разбиты на составные части и т.д. По первому началу термодинамики, воздействие сил окружающей среды при пространственной неоднородности их параметров влечет пространственную неоднородность параметров внутренней среды системы. Части системы, которые рассматриваются как неделимые, называют подсистемами, а части системы, состоящие из более, чем одной подсистемы – резервуарами. В результате получается модель среднемноголетнего состояния вещества системы, которая описывает, из каких подсистем и резервуаров состоит система. Модели структуры состояния вещества вод оз. Байкал, равновесного по физико-химическим параметрам с веществом окружающей среды представляют собой среднемноголетние состояния сред, содержащих макро-, микрокомпоненты, биогенные элементы и органическое вещество, в подсистемах (вещество прибрежных, поверхностных, глубинных, придонных вод в веществе резервуаров оз. Байкал) пяти резервуаров (Южного, Селенгинского, Среднего, Ушканьеостровского, Северного), характеризующиеся стабильными среднегодовыми параметрами: температурой, давлением, химическим составом, минерализацией и рассчитанными через эти параметры характеристиками кислотно-основных и окислительно-восстановительных состояний геохимических систем, формами существования элементов. Геохимическая среда характеризуется тремя основными показателями – значениями pH, Eh и суммой растворенного вещества.

Характер и интенсивность материального обмена открытой системы с внешним окружением, а так же условия переноса в ней реагирующих веществ и продуктов их химического превращения во многом определяются свойствами ее внутренней среды. Свойства внутренней среды можно определить только в состоянии равновесия ее физико-химических параметров с аналогичными параметрами внешней среды. Состояния равновесия обладают свойством не изменяться до тех пор, пока внешние

условия остаются неизменными. Внешние условия исследуемой системы – температура (климат), давление (сила гравитации), химические потоки (реки, взвесь рек, дождь + снег, аэрозоль, подземные воды, минеральные воды, приток озерных вод из других резервуаров озера, поток из донных отложений, поток в донные отложения, сток озерных вод в другие резервуары озера и в реку Ангару). Ответ на вопрос – какими будут параметры и свойства исследуемой системы в равновесном состоянии – дает раздел науки физики – термодинамика. Законы равновесия в общей математической форме были выявлены Д. Гиббсом (1884 – 1887), который свел их к соотношениям, могущим существовать между физическими, химическими процессами с независимыми переменными, каковыми являются температура, давление, физическое состояние и химический состав принимающих участие в процессах тел. Температура, давление, химический состав характеризуют условия протекания процесса в системе, а температура, кроме того, является характеристикой состояния термодинамического равновесия. Температура простых систем зависит от средней энергии частиц и их концентрации. Все химические процессы земной коры подчиняются одним и тем же механическим законам равновесия. Всякая система достигает устойчивого равновесия, когда ее свободная энергия равна нулю, или к нему приближается, становится наименьшей в данных условиях, т.е. когда вся возможная в условиях системы работа произведена. Взгляд на параметры подсистем оз. Байкал как на стабильные или нестабильные зависит от выбранной шкалы времени. В течение одного года физико-химические параметры подсистем не постоянны, изменяются в зависимости от сезона, так же как и параметры внешней среды, следовательно, не являются стабильными, но с точки зрения исторического времени, в периоде нескольких десятков лет, 1 год – время периодически повторяющихся процессов, и среднегодовые характеристики состояния вещества вод подсистем стабильны, повторяемы из года в год, являются постоянными величинами и могут являться физико-химическими характеристиками подсистем оз. Байкал как равновесные со среднегодовыми физико-химическими характеристиками окружающей среды.

Таблица 1.

Список зависимых компонентов вещества подсистем мегасистемы «Вещество озера Байкал»

<p>Водный раствор (229)</p> <p>Al(OH)₂⁺, Al(OH)₃⁰, Al(OH)₄⁻, B(OH)₄⁻, BO₂⁻, C₇H₁₅NH₂⁰, C₆H₁₃NH₂⁰, C₈H₁₇NH₂⁰, C₅H₁₁NH₂⁰, C₃H₇NH₂⁰, CH₃CONH₂⁰, AlCH₃COO⁺₂, Al(CH₃COO)₂⁺, Al(CH₃COO)₃⁰, Al(OH)⁺₂, Al⁺₃, AlOH⁺₂, B(OH)₃⁰, Br⁻, Br₃⁻, CN⁻, CO⁰, CO₂⁰, CO₃⁻², CaCO₃⁰, Ca(HCO₃)⁺, Ca⁺², CaCl⁺, CaCl₂⁰, CaHSiO₃⁺, CaOH⁺, CaSO₄⁰, Cd⁺², CdCl⁺, CdCl₂⁰, CdCl₃⁻, CdO⁰, CdO₂⁻², CdOH⁺, Cl⁻, ClO⁻, ClO₂⁻, ClO₃⁻, ClO₄⁻, Co⁺², Co⁺³, CoCl⁺, CoO⁰, CoO₂⁻², CoOH⁺, CoOH⁺², Cr⁺², Cr⁺³, Cr₂O₇⁻², CrO⁺, CrO₂⁻, CrO₄⁻², CrOH⁺², CuCHO₂⁺, Cu⁺, Cu⁺², CuO⁰, CuO₂⁻², CuOH⁺, C₂H₅NH₂⁰, HCHO⁰, HCO₂⁻, H₂CO₂⁰, Fe⁺², Fe⁺³, FeO⁰, FeO₂⁻, FeOH⁺, FeOH⁺², H₂⁰, H₂AsO₃⁻, H₂PO₂⁻, H₂PO₃⁻, H₂PO₄⁻, H₂S₂O₄⁰, H₂VO₄⁻, H₃AsO₄⁰, H₃P₂O₇⁻, H₃PO₂⁰, H₃PO₃⁰, H₃PO₄⁰, H₃VO₄⁰, H₄P₂O₇⁰, HAlO₂⁰, HAsO₂⁰, HAsO₄⁻², HBrO⁰, HCN⁰, HCO₃⁻, HCD₂⁻, HCoO₂⁻, HCrO₂⁰, HCrO₄⁻, HCuO₂⁻, HMnO₂⁻, HMoO₄⁻, HN₂O₂⁻, HNO₂⁰, HNO₃⁰, HO₂⁻, HPO₃⁻², HPbO₂⁻, HS⁻, HS₂O₃⁻, HSO₃⁻, HSO₄⁻, HSiO₃⁻, HVO₄⁻², HZnO₂⁻, Hg⁺², Hg₂⁺², HgOH⁺, KCH₃COO⁰, K(CH₃COO)₂⁻, KCHO₂⁰, K(CHO₂)₂⁻, K⁺, KCl⁰, KHSO₄⁰, KOH⁰, KSO₄⁻, MgCO₃⁰, Mg(HCO₃)⁺, MgHSiO₃⁺, Mg⁺², MgCl⁺, MgOH⁺, MnCH₃COO⁺, Mn(CH₃COO)₂⁰, Mn(CH₃COO)₃⁻, Mn(C₃H₆NO₂)⁺, Mn(C₃H₆NO₂)₂⁰, MnCH₃(CH₂)₂CO₂⁺, Mn(CH₃CH₂CH₂CO₂)₂⁰, MnCHO₂⁺, Mn(CHO₂)₂⁰, Mn(C₂H₄NO₂)⁺, Mn(C₂H₄NO₂)₂⁰, MnCH₃OCO₂⁺, Mn(CH₃OCO₂)₂⁰, MnCH₃CH₂OCO₂⁺, Mn(CH₃CH₂OCO₂)₂⁰, MnCH₃(CH₂)₃CO₂⁺, Mn(CH₃CH₂CH₂CH₂CO₂)₂⁰, MnCH₃CH₂CO₂⁺, Mn(CH₃CH₂CO₂)₂⁰, Mn⁺², Mn⁺³, MnCl⁺, MnO⁰, MnO₂⁻², MnO₄⁻, MnO₄⁻², MnOH⁺, MnSO₄⁰, MoO₄⁻², N₂⁰, NH₄⁺, NO₂⁻, NO₃⁻, NaCH₃COO⁰, Na⁺, NaCl⁰, NaHSiO₃⁰, NaOH⁰, NaSO₄⁻, O₂⁰, P₂O₇⁻⁴, PO₄⁻³, Pb(HS)₂⁰, Pb⁺², PbO⁰, PbOH⁺, Rb⁺, RbOH⁰, S₂⁻², S₂O₃⁻², S₂O₄⁻², S₂O₅⁻², S₂O₆⁻², S₂O₈⁻², S₃⁻², S₃O₆⁻², S₄⁻², S₄O₆⁻², S₅⁻², S₆O₆⁻², SO₃⁻², SO₄⁻², SiO₂⁰, SrHCO₃⁺, Sr⁺², SrCO₃⁰, SrCl⁺, SrOH⁺, U(OH)⁺³, U⁺³, U⁺⁴, UO⁺, UO⁺², UO₂⁺, UO₂⁺², UO₂⁰, UO₃⁰, UO₃⁻, UO₄⁻², UOH⁺², V⁺², V⁺³, VO⁺, VO⁺², VO₂⁺, VO₄⁻³, VOH⁺², VOOH⁺, Zn⁺², ZnCl⁺, ZnCl₂⁰, ZnO⁰, ZnO₂⁻², ZnOH⁺, OH⁻, H⁺</p>
газы (6) CO ₂ , CO, H ₂ , N ₂ , O ₂ , H ₂ O

Продолжение табл. 1.

Список зависимых компонентов вещества подсистем мегасистемы «Вещество озера Байкал»

Конденсированные фазы (9)	
Ангидрит	CaSO_4
Арагонит	CaCO_3
Антигорит	$\text{Mg}_{48}\text{Si}_{34}\text{O}_{85}(\text{OH})_{62}$
Брусит	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
Кремнезем (ам)	SiO_2
Хризотил	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Магнезит	MgCO_3
Сильвит	KCl
Тремолит	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$

Построим для вещества водных подсистем – глубинных вод каждого резервуара сбалансированные модели состояния их геохимической среды, с помощью методов равновесной термодинамики исследуем формы существования элементов в глубинных водах оз. Байкал и сравним их между собой. Для этого используем составы изученных независимых компонентов подсистем (глубинные воды) пяти резервуаров озера Байкал – исходные векторы молярных количеств (табл.3, 4).

Физико-химические модели построены для вещества глубинных вод пяти резервуаров оз. Байкал. Все термодинамические свойства газов, зависимых компонентов водного раствора и минералов, параметры состояния НКФ [Helgeson, Kirham, Flowers, 1981; Tanger, Helgeson, 1988] взяты из базы данных SPRONS92DAT [Johnson, Oelkers, Helgeson, 1992]. Расчеты проводились с помощью программного комплекса (ПК) Селектор–С [Karpov, Chudnenko, Kulik, 1997]. Физико-химическое моделирование позволило произвести расчет химического равновесного состояния вещества подсистем оз. Байкал. Использовано 32 независимых компонента - Na, K, Ca, Mg, Al, Si, Mn, Fe, S, C, Cl, N, P, H, O, As, B, Cr, Cu, Cd, Hg, Pb, Sr, Zn, Co, U, V, Br, Rb, Mo, Ti, e, где e обозначает электрон (электронзарядность компонента). C, N, P, S представлены суммарным количеством минеральной и органической форм. Исходные данные модели задавались молярностью независимых компонентов. Для всех подсистем использовался одинаковый набор зависимых компонентов из термодинамических баз данных: a_sprons 98.DB (водные компоненты), g_sprons 98.DB (газы), s_sprons 98.DB (твердые фазы). Общее число зависимых (вероятных) компонентов 246, включая H_2O как растворитель. Газовая фаза включает 6 компонентов. Твердые фазы представлены списком тех минералов, которые потенциально могут присутствовать в равновесии: карбонаты, сульфаты, оксиды и гидрооксиды (таблица 1). Моделирование проводилось при среднемноголетних температурах каждой системы (таблица 2).

Вещество вод оз. Байкал – открытая система по отношению к веществу окружающей среды, обменивающаяся с атмосферой веществом и энергией. Наиболее важными газовыми компонентами являются кислород и углекислый газ, которые играют определяющую роль в геологическом и биологическом круговоротах вещества. Среди других газов в веществе вод оз. Байкал наибольшей концентрацией обладает азот, но существенного значения для химических процессов в веществе озера он не имеет. Причиной этого является химическая инертность азота, выраженная в отсутствии способности вступать с другими элементами в соединения. Однако, азот участвует в биологическом круговороте вещества. Тот атмосферный азот, который был зафиксирован цианобактериями в водах озера Байкал и вступил в биологический круговорот, представлен в наших базах данных – в анализах, сделанных аналитическими методами – как $\text{N}_{\text{орг}}$ и NO_3^- . Ne и Ar – химически инертны, соединений валентного типа не образуют, в геологическом и биологическом круговоротах вещества не участвуют.

Таблица 2
Среднегодовое температуры и давление, используемые для расчета имитационных моделей вещества подсистем пяти резервуаров оз. Байкал

Резервуар воды	Южный		Селенгинский		Средний		Ушканьеост- ровский		Северный	
	T°C	P, атм	T°C	P, атм	T°C	P, атм	T°C	P, атм	T°C	P, атм
поверхност- ные	3.8	1	4.7	1	3.8	1	3.8	1	3.5	1
прибреж-ные	3.37	1	6.7	1	5.3	1	5.3	1	5.1	1
глубинные	3.43	55.18	3.6	26.4	3.3	67.59	3.4	34.91	3.47	35.86
придонные	3.37	92.05	3.37	50.25	3.19	107.5	3.19	56.14	3.48	58.68

Созданы равновесные с физико-химическими параметрами внешней среды физико-химические модели вещества вод оз. Байкал при среднегодовом, присущих каждой подсистеме температурах, и рассчитан их полный компонентный состав, включая ионы, сложные нейтральные и заряженные ассоциаты (табл. 3-5). Модели подсистем оз. Байкал показали, что характеристики кислотно-основных и окислительно-восстановительных состояний геохимических подсистем, определяемых соответственно величинами pH и Eh, для подсистем вещества оз. Байкал различаются, также как и их общая минерализация. Установлено, в виде каких химических соединений компоненты присутствуют в веществе водных подсистем: все компоненты образуют ионные пары, причем в нескольких формах, только макрокомпоненты на 99% представлены в виде свободных незакомплексованных ионов. Доминирующая форма серы – SO_4^{2-} , углерода – HCO_3^- . Хлор присутствует в виде иона Cl^- . У всех биогенных компонентов и микроэлементов, кроме Вг, основные формы нахождения в водах Байкала – ионные комплексы. Причем у таких компонентов, как Al, Cu, Cr, Fe, As, P, Hg, U, V доминирующие формы нахождения в разных подсистемах различаются. В глубинных водах Селенгинского и в глубинных водах Северного резервуаров происходит больший расход среднегодовое содержания кислорода по сравнению с другими системами, что, по-видимому, объясняется наличием здесь больших, по сравнению с другими системами, источников органического вещества. Сравнение концентраций форм нахождения компонентов в веществе глубинных вод пяти резервуаров оз. Байкал показало, что они значительно различаются для каждой подсистемы, следовательно, химические и биологические процессы, результаты протекания которых определяют концентрации и абсолютное количество химических компонентов, в этих водах носят ярко выраженный индивидуальный характер, что подтверждает выдвинутый тезис о представлении модели вещества вод оз. Байкал в виде пятирезервуарной термодинамической системы. Метод физико-химического моделирования позволяет также корректировать и взаимодополнять аналитические данные, полученные разными методами.

Рассчитанные модели вещества байкальских вод представляют аналитические определения, прошедшие физико-химическую обработку, откорректированные по балансу зарядов – вектору электро-нейтральности. Кроме того, аналитические данные возвращены к температуре, давлению и газовому режиму той природной системы, которую представляют гидрохимические анализы. Применение физико-химического моделирования позволяет реконструировать реальные составы вещества природных вод – из гидрохимического анализа пробы «растворенные компоненты воды + взвесь» выделяется чистый, не загрязненный тонкодисперсной мутью водный раствор.

CALCULATION OF FORMS OF EXISTENCE OF COMPONENTS AND CHARACTER GEO-CHEMICAL ENVIRONMENT (EH, PH, MINERALIZATION) IN THE SUBSYSTEM - THE DEEP WATERS OF LAKE BAIKAL TANKS THROUGH INTERNAL PHYSICO-CHEMICAL PARAMETERS IN EQUILIBRIUM WITH ENVIRONMENTAL PARAMETERS

O.Yu. Astrahantseva, K.V. Chudnenko

Established equilibrium with the physico-chemical parameters of the environment physicochemical model of substance deep waters of Lake Baikal at average specific to each subsystem temperatures and races consider them full-component composition, including ions, complex neutral and charged associates. Model of substance deep waters of Lake Baikal showed that the characteristics of acid-base and redox states of these geochemical subsystems defined respectively pH values and Eh, differ, as well as the total mineralization. It is found in the form of chemical compounds which components are present in the deep waters.

KEYWORDS: MODEL OF MATTER, LAKE BAIKAL.

ЛИТЕРАТУРА

1. Астраханцева О.Ю., Чудненко К.В., Глазунов О.М. Выделение полуавтономных систем в озере Байкал // Вестник ИрГТУ, 2010, № 4 (44), С. 27-37.
2. Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C. SUPCRT 92: A software package for calculating the standard thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bars and 00 to 10000 C // Computers and Geosciences. 1992. Vol. 18. N 7. P. 899-94
3. Karpov I.K., Chudnenko K.V., Kulik D.A. Modeling chemical mass transfer in geochemical processes: Thermodynamic relations, conditions of equilibria and numerical algorithms. // Amer. Journ. Sci.. 1997. Vol. 297, № 8. - P. 767 – 806.
4. Tanger J.C., Helgeson H.C. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Revised equations of state for standard partial molal properties of ions and electrolytes // Amer. J. Sci. - 1988. - Vol. 288. N 1. - P. 19-98.