

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СОРБЦИИ ДВУХВАЛЕНТНЫХ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ КАЛЬЦИТОМ В ПРИРОДНО-ТЕХНОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

О.Л. Гаськова, М.Б. Букаты*, Г.П. Широнова, В.Г. Кабанник

Институт геологии и минералогии СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Коптюга, 3, Россия

** Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН,
634055, Томск, просп. Академический, 3, Россия*

Рассматриваются подходы, применимые при построении термодинамических моделей сорбции катионов микрокомпонентов на карбонатах. Для расчета равновесий методом минимизации свободной энергии Гиббса расширена согласованная база данных констант реакций и термодинамических потенциалов. Разные типы моделей проиллюстрированы на конкретном примере осаждения Cd, Cu, Pb и Zn из воды дренажного ручья, вытекающего из хвостохранилища отходов обогащения барит-полиметаллических руд. Сделан вывод о том, что подвижность металлов в подобных случаях может контролироваться сорбцией на кальците, который присутствует в донных осадках и взвеси. В зависимости от детальности описания исследуемых систем вода—порода, любой из подходов может быть с успехом использован как при моделировании экспериментальных данных по сорбции катионов, так и для прогноза эколого-геохимической ситуации в районах действия обогатительных предприятий.

Тяжелые металлы, сорбция, кальцит, термодинамическая модель, окружающая среда.

THERMODYNAMIC MODEL FOR SORPTION OF BIVALENT HEAVY METALS ON CALCITE IN NATURAL-TECHNOGENIC ENVIRONMENTS

O.L. Gaskova, M.B. Bukaty, G.P. Shironosova, and V.G. Kabannik

Approaches to the construction of thermodynamic models for sorption of trace-element cations on carbonates are considered. To calculate thermodynamic equilibria by the method of Gibbs free-energy minimization, the existing database of reaction constants and thermodynamic potentials was extended. Different types of models are illustrated by the example of precipitation of Cd, Cu, Pb, and Zn from the water of a drainage stream flowing out of the impoundment of barite-polymetallic ore dressing wastes. It is shown that the mobility of metals in such cases can be controlled by their sorption by calcite present in bottom sediments and suspension. Depending on the thoroughness of the description of the water–rock systems to be studied, any approach can be successfully applied to both the modeling of experimental data on cation sorption and the prediction of the ecologo-geochemical situation in the districts of dressing works.

Heavy metals, sorption, calcite, thermodynamic model, environment

ВВЕДЕНИЕ

В геохимической литературе можно найти большое число работ, посвященных изучению перераспределения катионов двухвалентных тяжелых металлов и радионуклидов между раствором и избыточной твердой фазой, представленной карбонатами Ca, Mg и Fe. Повсеместное и широкое распространение кальцита, в сочетании с его химической реакционной способностью, позволяет рассматривать этот минерал в качестве одного из важнейших, ответственных за эти процессы как в природных обстановках, так и в технологических схемах при обустройстве безопасных хранилищ отходов [Бортникова и др., 2003; Curti et al., 2005; Савенко, 2006]. В целом было показано, что захват катионов минеральными сорбентами может протекать по разным механизмам, включая адсорбцию (образование поверхностных комплексов), образование твердых растворов (внедрение ионов металлов в кристаллическую решетку с замещением структурных катионов) и соосаждение микрокомпонентов в виде вторичных фаз, отличающихся по свойствам от обычных объемных фаз того же состава [Zachara et al., 1991; Van Cappellen et al., 1993; Zhu, 2002; Martin-Garin et al., 2003; Lakshtanov, Stipp, 2007]. Интенсивность и направленность этих процессов зависит от типа сорбируемого катиона и его концентрации, pH, недо-/пересыщенности раствора по отношению к кальциту, скорости его роста или растворения, времени реакции и т.д. [Stipp et al., 1992; Xu et al., 1996; Schosseler et al., 1999; Temmam et al., 2000; Rouff et al., 2005, 2006; Elzinga et al., 2006]. Результаты последних работ основаны на использовании современных спектроскопических методов (XPS, EXAFS, SFM, EPR), позволяющих получить информацию о сорбции катионов на молекулярном уровне. Они могут быть основой для построения термодинамических и кинетических моделей. Эффективные методы физико-химического моделирования устойчивости и стехиометрии твердых растворов в карбонатных системах и способов извлечения параметров модели на основе эксперимен-

тальных данных можно найти, например, в [Curti, 1999; Kulik, 2006]. Новый подход, доказывающий необходимость и осуществимость включения кинетических реакций с участием твердых растворов в транспортные модели массопереноса в пористых средах, изложен в [Lichtner, Carey, 2006].

В то же время достаточность физико-химической информации пока не приводит к широкому ее использованию для решения частных задач экологической геохимии. Исключением является часто цитируемая статья Д. Римстидта с соавторами [Rimstidt et al., 1998], посвященная распределению рассеянных элементов между карбонатными минералами и водными растворами. В данной работе мы на конкретном примере, сведя к минимуму вариативность параметров, рассматриваем модели сорбции тяжелых металлов (Cd, Cu, Pb, Zn) карбонатами, входящими в состав формирующегося донного осадка дренажных ручьев техногенного объекта. Термодинамика не дает ответа на вопрос о специфике механизма этого процесса, поэтому привлекаются различные способы решения поставленной задачи.

ПРЕДПОСЫЛКА ВОПРОСА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

В Салагаевском хвостохранилище (г. Салаир, Кемеровская область) складированы отходы гравифлотационного обогащения барит-полиметаллических руд. В работах [Бортникова и др., 2003; Гаськова и др., 2004; Gaskova, Bortnikova, 2004] приводится состав поверхностных вод и донных осадков, рассчитаны эмпирические коэффициенты распределения металлов между этими фазами для различных участков дренажной системы. Коэффициенты использовались для характеристики подвижности элементов. Высказано предположение, что в целом незначительный вклад водного переноса токсичных компонентов в загрязнение окружающей среды изучаемого района связан с тем, что вмещающими породами являются известняки и доломиты, обладающие наиболее эффективным рН-буферизирующим потенциалом и способностью сдерживать вынос продуктов окисления сульфидов. Тем не менее в силу неизбежного разрушения инженерной системы содержания Zn и Cd в воде дренажных ручьев, впадающих в реку, в настоящее время превышают ПДК для вод хозяйственно-питьевого назначения. В табл. 1 приведены основной солевой и микрокомпонентный составы воды одного из дренажных ручьев, средние содержания металлов во взвеси. Именно взвесь дает представление о количестве тяжелых металлов, способных выпасть из раствора, тогда как непосредственно в донном осадке велика доля продуктов механического выноса вещества отработанных руд. Конкретный вопрос может быть сформулирован следующим образом: возможен ли в рассматриваемой системе процесс иммобилизации Cd, Cu, Pb, Zn за счет реакций на поверхности твердой фазы, представленной кальцитом?

Карбонаты тяжелых металлов обычно имеют низкую растворимость (табл. 2). Несмотря на это, концентрации их в нейтральных/слабощелочных природных водах настолько малы, что собственные минералы не выпадают, но катионы охотно соосаждаются вместе с Ca в виде кальцита. Во-первых, близость ионных радиусов тяжелых металлов и кальция обуславливает эту возможность (см. табл. 2). При этом известно, что только CdCO_3 и CaCO_3 образуют идеальный твердый раствор [Konigsberger et al., 1991], смесимость ZnCO_3 — CaCO_3 далека от идеальности, а PbCO_3 вообще должен входить в ромбическую структуру арагонита. Однако при малых концентрациях примесей (<1 %) этот факт существенно не

Таблица 1. Измеренные концентрации компонентов в воде руч. Березовый и рассчитанные на их основе активности ряда ионов и индексы насыщения соответствующих минералов (рН = 7.74)

Компонент, мг/л		Катион (анион), мкг/л		Активность, моль/кг H_2O	Минерал	$\lg IAP/K^s$
Ca^{++}	90	Ca^{++}	—	$8.28 \cdot 10^{-4}$	CaCO_3 (кальцит)	0.09
HCO_3^-	140	CO_3^{2-}	—	$4.93 \cdot 10^{-6}$	CaCO_3 (арагонит)	-0.05
Mg^{++}	27	Cd^{++}	17	$4.45 \cdot 10^{-8}$	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (доломит)	-0.015
Na^+	45.7	Cu^{++}	19	$3.19 \cdot 10^{-9}$	CdCO_3 (отавит)	-0.56
K^+	15.9	Pb^{++}	1.3	$6.63 \cdot 10^{-11}$	CuCO_3	-4.17
Cl^-	24.4	Zn^{++}	2400	$8.14 \cdot 10^{-6}$	PbCO_3 (церуссит)	-2.36
$\text{Fe}_{\text{общ}}$	0.005	Fe^{+++}	—	$1.61 \cdot 10^{-18}$	ZnCO_3 (смитсонит)	-0.40
SO_4^{2-}	910	SO_4^{2-}	—	$4.63 \cdot 10^{-3}$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ (ферригидрит)	0.54
NO_3^-	11.8	—	—	—	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипс)	-0.84

Примечание. Средние содержания металлов во взвеси (мкг/л): Fe — 222, Cd — 7.7, Cu — 39, Pb — 18.5, Zn — 2400 (количество проб 6). IAP — произведение активности ионов (Ion Activity Products); K^s — произведение растворимости (solubility constant). Система минерал—раствор находится в равновесии при отклонении величины $\lg IAP/K^s$ в пределах ± 0.3 .

Таблица 2.

**Параметры для описания стехиометрического состава и растворимости
твёрдых растворов ряда $Me_x Ca_{1-x} CO_3$**

Катион	Эффективный радиус катиона r^a , КЧ = 6	ΔG_{298}^0 , ккал/моль ^c	Минерал (структура)	$\lg K^s$
Ca^{2+}	1.00	-132.20	CaCO ₃ (триг.)	-8.48 ^b ; -8.42 ^c ; -8.36 ^d
Ca^{2+}	1.26 (КЧ = 9)	—	CaCO ₃ (ромб.)	-8.336 ^b ; -8.24 ^c ; -8.34 ^d
Cd^{2+}	0.95	-18.56	CdCO ₃ (триг.)	-12.1 ^b ; -12.00 ^d
Cu^{2+}	0.73	15.675	CuCO ₃	-9.63 ^b ; -11.35 ^d
Pb^{2+}	1.18	-5.71	PbCO ₃ (ромб.)	-13.13 ^b ; -13.36 ^c ; -13.44 ^d
Zn^{2+}	0.74	-35.20	ZnCO ₃ (триг.)	-10.00 ^b ; -9.85 ^c ; -10.28 ^d

Примечание. КЧ — координационное число. *a* — [Shannon, 1976], *b* — [Ball, Nordstrom, 1991], *c* — банк термодинамических данных UNITHERM пакета программ HCh [Шваров, 1999], *d* — [Rimstidt et al., 1998].

отражается на корректности рассуждений и расчетов. Во-вторых, рассчитанные с помощью программы Wateq4F [Ball, Nordstrom, 1991] индексы насыщения ($\lg IAP/K^s$) воды руч. Березовый показали, что состояние системы регулируется близким ее равновесием с кальцитом, арагонитом и доломитом и наблюдается небольшое пересыщение по отношению к ферригидриту (см. рис. 1, табл. 1). Действительно, во взвеси присутствует более 200 мкг/л железа, также указаны активности катионов и анионов, которые необходимы для расчета индексов насыщения (остальная их часть связана в карбонатные, гидроксо- и сульфатные комплексы). Логарифмы IAP/K^s отавита (CdCO₃) и смитсонита (ZnCO₃) несколько ниже нуля, недосыщенность по отношению к церусситу более существенна ($\lg IAP/K^s = -2.36$), а такого соединения, как CuCO₃ ($\lg IAP/K^s \ll 0$), не может быть. В силу низких концентраций тяжелые металлы не образуют собственных твердых фаз, даже если их количества превышают ПДК. Однако это не означает, что они содержатся лишь в водной фазе. Выведение их из раствора и фиксация в донном осадке и взвеси может быть обусловлена процессами адсорбции, а иногда соосаждения с макрокомпонентами (кроме кальцита это могут быть разнообразные гидроксиды железа). Любая существующая на сегодняшний день сорбционная модель позволяет количественно описать осаждение твердой фазы, содержащей микрокомпонент, из ненасыщенного по отношению к его минералам водного раствора.

Существуют разные способы теоретической интерпретации полученных данных.

1. Твердые растворы типа CdCO₃—CaCO₃ и ZnCO₃—CaCO₃ разбираются как классические примеры при изложении теории диаграмм Липпманна и расширении их применимости [Lippmann, 1980; Glynn, Reardon, 1990; Konigsberger et al., 1991; Astilleros et al., 2003]. Растворимость твердого раствора $Me_x Ca_{1-x} CO_3$ описывается двумя уравнениями [Lippmann, 1980]

$$[Me^{2+}] [CO_3^{2-}] = K_{MeCO_3}^s X_{MeCO_3} f_{MeCO_3}, \quad (1)$$

$$[Ca^{2+}] [CO_3^{2-}] = K_{CaCO_3}^s X_{CaCO_3} f_{CaCO_3}, \quad (2)$$

где X — мольные доли его компонентов, f — коэффициенты активности, равные единице в случае идеальности (тогда активности равны мольным долям). Правая часть каждого уравнения — это парциальные произведения растворимости (ПП), соответственно меньшие ПП каждого минерала (конечного члена). Деление (2) на (1) и перегруппировка позволяют получить рабочее уравнение (3), которое в случае

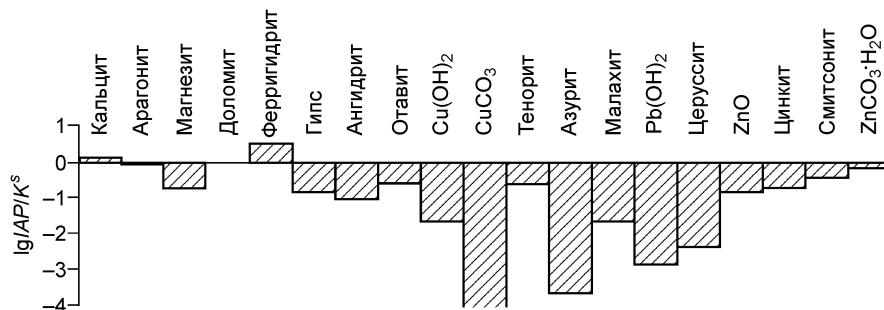


Рис. 1. Логарифмы индексов насыщения воды руч. Березовый по отношению к минералам Fe, Ca, Mg, Cd, Cu, Pb и Zn.

Расчет по программе Wateq4F [Ball, Nordstrom, 1991].

Таблица 3. Мольные доли металлов в воде руч. Березовый и равновесном твердом растворе, мольные доли металлов в твердой фазе в случае их равных активностей в растворе, отношения термодинамических и эмпирических коэффициентов распределения

Катион	$X_{Me, aq}$	$X_{Me, ss}$	$\Sigma ПР_{eq} = \Sigma ПР$	$\Sigma ПР_{eq} = \Sigma ПР$ при $X_{Me, aq} = 0.01$	$X_{Me, ss}$ при $X_{Me, aq} = 0.01$	K_d^0/K'_d	$X'_{Me, ss}$
Cd ⁺⁺	$5.38 \cdot 10^{-5}$	0.183	-8.568	-10.110	0.977	22.5	0.012
Cu ⁺⁺	$3.85 \cdot 10^{-6}$	$5.44 \cdot 10^{-5}$	-8.480	-8.534	0.125	1.95	$9.5 \cdot 10^{-4}$
Pb ⁺⁺	$8.01 \cdot 10^{-8}$	$3.6 \cdot 10^{-3}$	-8.482	-11.131	0.998	62.4	0.002
Zn ⁺⁺	$9.74 \cdot 10^{-3}$	0.246	-8.598	-8.601	0.251	2.82	0.159

Примечание. $X_{Me, ss}$ — мольная доля металла в твердом растворе $Me_xCa_{1-x}CO_3$.

измеренных концентраций ионов металла и кальция в растворе дает возможность рассчитать их мольные доли в твердой фазе,

$$\frac{X_{MeCO_3} [Ca^{2+}]}{X_{CaCO_3} [Me^{2+}]} = \frac{K_{CaCO_3}^s}{K_{MeCO_3}^s} = K_d^0 \quad (3)$$

В частности, вода руч. Березовый (см. табл. 1) может находиться в равновесии с фазами составов $Cd_{0.183}Ca_{0.817}CO_3$ и $Zn_{0.246}Ca_{0.754}CO_3$ (для Pb и Cu результат находится в пределах ошибки, табл. 3).

Однако не менее интересно попытаться представить картину в целом, увидев более наглядно степень включения микроэлемента в карбонат кальция в зависимости от разницы в произведениях растворимости их минералов. Для этого, следуя идеологии и терминологии Ф. Липпманна [Lippmann, 1980], запишем выражение для общего произведения растворимости $\Sigma ПР$ и общего произведения активностей $\Sigma ПР_{eq}$:

$$\Sigma ПР = X_{MeCO_3} K_{MeCO_3}^s + X_{CaCO_3} K_{CaCO_3}^s \text{ (solidus)}, \quad (4)$$

$$\Sigma ПР_{eq} = 1 / \left(\frac{X_{Me, aq}}{K_{MeCO_3}^s} + \frac{X_{Ca, aq}}{K_{CaCO_3}^s} \right) = \frac{K_{CaCO_3}^s}{\left(1 - X_{Me, aq} \left(1 - \frac{K_{CaCO_3}^s}{K_{MeCO_3}^s} \right) \right)} \text{ (solutus)}. \quad (5)$$

На рис. 2 видно, что кривые solidus при высоких мольных долях компонента-примеси и solutus во всем интервале для $Me_xCa_{1-x}CO_3$ имеют разную кривизну, характеризую разную способность кальцита удалять тяжелые металлы из раствора. Задав мольную долю металла в растворе $X_{Me, aq}$, рассчитаем $\Sigma ПР_{eq}$. Проведем параллельную линию (линия термодинамического равновесия для Cd, см. рис. 2) и рассчитаем соответствующую мольную долю в твердой фазе X_{MeCO_3} по (6)

$$X_{CdCO_3} = \frac{K_{CaCO_3}^s X_{Cd, aq}}{\left(K_{CaCO_3}^s - K_{CdCO_3}^s \right) X_{Cd, aq} + K_{CdCO_3}^s}. \quad (6)$$

Например, предположим гипотетический случай довольно высоких и равных мольных долей всех металлов в растворе $X_{Me, aq} = 0.01$ (вертикальная штриховая линия очень близка к оси y, см. рис. 2). При этом условии Cd и Pb образовали бы практически собственные карбонаты, т.е. $Cd_{0.977}Ca_{0.023}CO_3$ и $Pb_{0.998}$

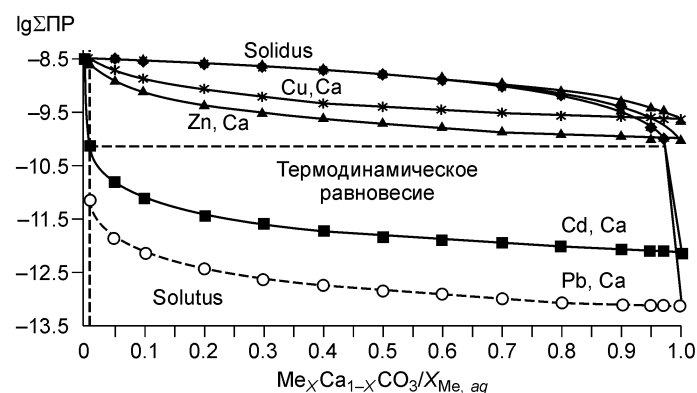


Рис. 2. Общие произведения растворимости (кривые solidus) и общие произведения активности (кривые solutus) карбонатов Ca и Cd, Cu, Pb, Zn в зависимости от мольной доли металла в твердом растворе $Me_xCa_{1-x}CO_3$ и в равновесном растворе $X_{Me, aq}$.

Вертикальная и горизонтальная штриховые линии на примере Cd показывают взаимосвязь их составов.

Таблица 4.

Свободные энергии образования Гиббса для чистых минералов и ряда твердых растворов на основе кальцита

Минерал	ΔG_{298}^0 , ккал/моль	Твердый раствор	ΔG_{298}^0 , ккал/моль
CaCO ₃	-269.878	Cd _{0.148} Cu _{1.23E-5} Pb _{0.0034} Zn _{0.137} Ca _{0.712} CO ₃ *	-240.991
CdCO ₃	-161.255	Cd _{0.183} Ca _{0.817} CO ₃	-250.282
CuCO ₃	-123.651	Cu _{5.44E-5} Ca ₁ CO ₃	-269.870
PbCO ₃	-149.270	Pb _{0.0036} Ca _{0.0064} CO ₃	-268.879
ZnCO ₃	-175.031	Zn _{0.246} Ca _{0.754} CO ₃	-246.876

* Состав поликомпонентного твердого раствора, полученный с помощью программы HCh (pH = 8.04). При подкислении воды до pH = 7.04 его стехиометрия следующая: Cd_{0.912} Cu_{6.335E-6} Pb_{0.0664} Zn_{0.125} Ca_{0.00877} CO₃.

Ca_{0.002}CO₃, мольная доля Zn в CaCO₃ равна 0.251, а Cu — только 0.125 (см. табл. 3). Возвращаясь к уравнению (3), отметим, что коэффициент распределения микроэлемента между раствором и твердой фазой состава Me_xCa_{1-x}CO₃ равен отношению констант реакций только в случае термодинамического равновесия (K_d^0), хотя непосредственно им определяется всегда. Как показано в работе [Rimstidt et al., 1998], условная константа K'_d зависит от кинетики реакции осаждения кальцита, состава системы. Этими авторами на основе регрессионного анализа эмпирически выведено следующее уравнение для предсказания перераспределения металлов, способных входить в тригональную структуру карбонатных минералов,

$$K'_d = 1.6 \cdot \left(\frac{K_{CaCO_3}^s}{K_{MeCO_3}^s} \right)^{0.57} \quad (7)$$

Д. Римстидт с соавторами [Rimstidt et al., 1998] считают, что значения их коэффициентов, не отражая истинное равновесие, с большей эффективностью могут быть использованы при моделировании процессов в природных и технологических системах. Отметим, что при использовании значений K'_d для расчета мольных долей в твердом растворе необходимо учитывать не отношения активностей катионов как в (3), т.е. $[Ca^{2+}]/[Me^{2+}]$, а отношение общих молярностей металлов в растворе m_{Ca}/m_{Me} . В итоге значения X'_{MeCO_3} становятся ниже в зависимости от отношения K_d^0/K'_d , оставаясь все же значимыми для кадмия и цинка (см. табл. 3).

Предполагая известным состав твердого раствора, для проведения расчета с использованием программного комплекса HCh (HydroChemistry) [Шваров, 1999] необходимо вычислить свободную энергию Гиббса для членов ряда, приняв конкретные (дискретные) значения для миналов (табл. 4),

$$G_k = \sum_{i=1}^n p_i (G_i^0 + RT \ln a_i^{пл} + RT \ln \gamma_i), \quad (8)$$

где G_i^0 — энергия Гиббса крайних членов ряда (чистых минералов), p_i — количество минала в твердом растворе (мольная доля), $a_i^{пл}$ — активность минала i при идеальном (пл) смешении, γ_i — коэффициент активности минала i . Величина $RT \ln \gamma_i$ — это избыточная парциальная свободная энергия Гиббса, отражающая степень отклонения данного компонента в реальном твердом растворе от идеального. Более того, в программном комплексе HCh предусмотрена и независимая возможность расчета состава идеальных твердых растворов при заданных T, P , свободных энергиях Гиббса чистых минералов и стехиометрических соотношениях компонентов в них. Следует отметить, что попутно термодинамические расчеты учитывают и все химические взаимодействия в водном растворе, включая комплексообразование и гидролиз.

2. По данным разных авторов, все измеренные или предсказанные коэффициенты распределения микроэлементов между раствором и твердой фазой карбонатов кальция ложатся в довольно узком интервале от значения $\lg K_{CaCO_3}^s/K_{MeCO_3}^s$ (например, для Cd это 2.7—3.7), но концепция их моделей принципиально отличается. Например, в работе [Zachara et al., 1991] измерена сорбция семи двухвалентных металлов при постоянной ионной силе $I = 0.1$ и широких вариациях концентраций металлов и рН суспензии кальцит—вода. Установлено, что она зависит от концентрации кальция в растворе и отражает селективный захват катионов в ряду $Cd > Zn \geq Mn > Co > Ni \gg Ba = Sr$. Модель сорбции вклю-

Таблица 5. Параметры для расчета ионного обмена двухвалентных катионов на кальците*

Катион металла	$\lg K_d^0$	ΔG_{298}^0 , ккал/моль	$\lg K'_d$	ΔG_{298}^0 , ккал/моль	$\lg^c K_{ex}$	ΔG_{298}^0 , ккал/моль
X–Cd	3.62	108.62	2.67	110.47	3.02	109.44
X–Cu	1.15	146.23	0.86	146.62	(1.15)	146.23
X–Pb	4.65	120.61	2.85	123.06	(3.80)	121.77
X–Zn	1.52	94.85	1.07	95.46	1.43	94.97

* Концентрация X–Ca = $3.6 \cdot 10^{-6}$ моль, по данным [Zachara et al., 1991]. Обозначения констант даны в тексте при записи уравнений (3), (7), (10). При построении рис. 4 использованы $\lg^c K_{ex}$.

чает «ионный обмен» на специфических позициях и оценку состояния катионов в водном растворе (распределение по формам нахождения)



где X — обменная позиция на поверхности минерала. Химическая природа поверхностных комплексов авторами данной работы не уточняется. По их мнению, условные позиции X–Ca и X–Me и рассчитанная константа $\lg^c K_{ex}$ могут относиться ко всем типам взаимодействия, от адсорбции до соосаждения, включая собственно ионный обмен или образование твердых растворов. Выражение для константы реакции (9), надстрочный символ «с» около которой означает условная (conditional), выглядит следующим образом:

$${}^c K_{ex} = \frac{[X\text{-Me}](\text{Ca}^{2+})}{[X\text{-Ca}](\text{Me}^{2+})}, \quad (10)$$

где концентрация катионов в растворе и на поверхности твердой фазы выражена в моль/л (табл. 5). Естественно, что по сути ${}^c K_{ex}$ не отличается от K_d , однако значительное отклонение в их величинах обнаружено для Zn в силу нелинейности изотерм сорбции. Сами авторы экспериментальной работы [Zachara et al., 1991] не находят этому объяснения, предполагая особенности в электронном строении катиона цинка. Как показано американскими учеными с помощью EXAFS-спектроскопии [Elzinga, Reeder, 2002; Rouff et al., 2005; Elzinga et al., 2006; Rouff et al., 2006], все катионы рассматриваемых двухвалентных металлов, замещая Ca в октаэдрической координации, находятся на поверхности кальцита в виде комплексов разной конфигурации (рис. 3). Важный вывод с точки зрения построения термодинамической модели также следует из цитируемых выше работ. Распространенное мнение о том, что начальный этап перераспределения катионов в твердую фазу соответствует быстрой адсорбции, а далее идет медленное встраивание в кристаллическую решетку минерала-носителя, требует значительного уточнения. В случае, если реакции протекают при равновесии кальцита с раствором (в атмосферных условиях при pH = 8.3), то эксперименты длительностью даже 2.5 года свидетельствуют об образовании только внутрисферных поверхностных адсорбционных комплексов, никаких доказательств появления твердых растворов типа $\text{Me}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ не найдено. Любое отклонение от равновесия (изменение pH, активностей Ca или CO_3) приводит к участию и других механизмов в процессе захвата катионов кальцитом.

Для проведения расчета с использованием программного комплекса HCh [Шваров, 1999] и описания процесса с помощью реакции (9) необходимо задать концентрацию позиций X–Ca и константы обменных реакций. Стандартную свободную энергию Гиббса функциональной группы X–Ca нужно принять равной нулевому значению и далее вычислить условную свободную энергию для X–Me

$$\Delta G_{X\text{-Me}}^0 = -RT \ln K^0 - \Delta G_{\text{Ca}^{2+}}^0 + \Delta G_{\text{Me}^{2+}}^0. \quad (11)$$

В табл. 5 приводится набор констант по данным разных приближений и соответствующие свободные энергии, причем обменные константы для Cu и Pb в работе [Zachara et al., 1991] отсутствуют, поэтому найденные нами с помощью корреляции $\lg^c K_{ex} - \lg K^0$ показаны в скобках. Как будет представлено ниже,

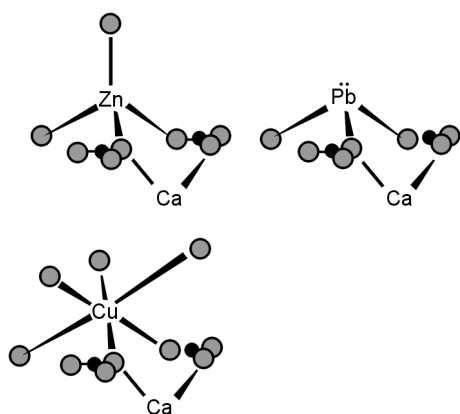
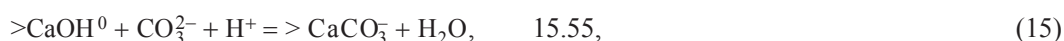
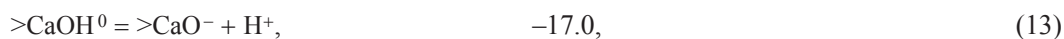


Рис. 3. Координационная связь между адсорбированными катионами Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} и поверхностью кальцита, согласующаяся с результатами EXAFS-спектроскопии, по данным [Elzinga et al., 2006].

Серые и черные кружки означают атомы O и C соответственно.

самым неопределенным параметром при построении геохимической модели является априорно принимаемое количество сорбционных позиций X–Ca.

3. Использование обменных реакций типа (9) является самым простым способом моделирования фиксации катионов металлов на поверхности кальцита с учетом только конкуренции Ca и металлов за идентичные позиции. Модель образования поверхностных комплексов является более сложной, но позволяет детальнее описывать явления на поверхности минерал—раствор, включая непосредственно химическую адсорбцию, появление двойного электрического слоя, кинетику растворения и осаждения минералов. В частности, для кальцита должен быть записан набор реакций (12)—(18), константы которых могут быть найдены в [Van Cappellen et al., 1993; Pokrovsky et al., 2002; Martin-Garin et al., 2003; Lakshtanov, Stipp, 2007]. Ниже приведены lg K по данным [Martin-Garin et al., 2003], использованным в настоящей работе,



В этих же работах приведено обоснование выбора необходимого параметра — плотности позиций на плоскости {1014} поверхности кальцита, доступных как для катионов, так и для анионов. Если элементарная ячейка шириной 4.99 \AA и длиной 8.10 \AA включает два кальция и две группы CO_3 на 40.42 \AA^2 , тогда кальцит имеет позиций $5 \cdot 10^{-8}$ шт/м² или 8.22 мкмол/м² при удельной площади поверхности около 0.25 м²/г. Для проведения расчета методом минимизации свободной энергии Гиббса нужно принять равной нулю стандартную свободную энергию двух недиссоциированных функциональных групп $>\text{CaOH}^0$ и $>\text{CO}_3\text{H}^0$, а затем вычислить условные свободные энергии образования всех остальных частиц [Гаськова, Букаты, 2008]. Обратим внимание, что арифметическое действие с реакциями (17) и (18) приводит фактически к реакции (9), только теперь поверхностная позиция $>\text{CO}_3^-$ имеет вполне конкретный смысл и стехиометрию, многократно доказанную спектроскопическими методами высокого разрешения (см. рис. 3).

4. При моделировании соосаждения подразумевается, что концентрации микрокомпонентов довольно высокие, хотя и недостаточные для осаждения их индивидуальных фаз; исчерпаны все обменные или адсорбционные центры, т.е. перекрывается плотность сорбции; новая объемная фаза микрокомпонента (поверхностный осадок — surface precipitate) имеет растворимость, отличную от минерала, с той же формулой (как правило, свободная энергия Гиббса ее образования ниже на несколько ккал/моль).

В работах [Sverjensky, 1984; Sverjensky, Molling, 1992] приводятся доказательства линейной зависимости потенциалов Гиббса образования крайних членов твердых растворов типа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — $\text{Me}(\text{OH})_{2,sp}$ и CaCO_3 — MeCO_3,sp от ряда термодинамических и кристаллохимических констант. Эти эмпирические зависимости в рамках подхода LFER (Linear Free Energy Relationships) найдены на основе экспериментальных данных. Они преследуют цель установления корреляций, указывающих на количественную связь между тем, что известно хорошо, и тем, что известно недостаточно. В частности, между термодинамическими свойствами ионов, константами образования их комплексов в растворе и константами образования комплексов на поверхности минералов, поскольку теория растворов электролитов в настоящее время развита несравненно шире. В работе [Zhu, 2002] показано, что свободные энергии образования осадков могут быть найдены с помощью уравнений (19)—(20) и позволяют описать сорбцию десятков катионов за счет соосаждения с гидроксидами Fe(III) и кальцитом:

$$\Delta G_{\text{Me}(\text{OH})_{2,sp}}^0 - 77.210 \cdot r_{\text{Me}^{2+}} = 1.03266 \cdot \Delta G_{n, \text{Me}^{2+}}^0 - 305.368, \quad (19)$$

$$\Delta G_{\text{MeCO}_3,sp}^0 - 83.991 \cdot r_{\text{Me}^{2+}} = 0.915 \cdot \Delta G_{n, \text{Me}^{2+}}^0 - 343.331, \quad (20)$$

где r — радиус катиона Me^{2+} , $\Delta G_{n, \text{Me}^{2+}}^0$ — параметр, используемый в расчетах стандартной свободной энергии Гиббса образования аквагидратированного катиона через свободную энергию сольватации (21), при этом нижний индекс «n» означает несольватационный (non-solvation). Регрессионные параметры линей-

Таблица 6. Константы реакций образования поверхностного осадка MeCO_3, sp и свободные энергии Гиббса, по данным [Sverjensky, Molling, 1992; Zhu, 2002]

Твердая фаза	$\lg K_r^*$	$\Delta G_{\text{MeCO}_3, \text{sp}}^0$, ккал/моль	$\Delta G_{n, \text{Me}^{2+}}^0$, ккал/моль
CdCO_3, sp	4.9	-165.469	106.740
CuCO_3, sp	-8.30	-135.271	160.380
PbCO_3, sp	3.53	-150.801	102.100
ZnCO_3, sp	2.7	-179.409	108.230

* $\text{Me}^{2+} + \text{HCO}_3^- = \text{MeCO}_3, \text{sp} + \text{H}^+$.

ного уравнения отличаются для семейств минералов с одной кристаллической структурой и типом химической связи.

$$\Delta G_{\text{Me}^{2+}}^0 = \Delta G_{n, \text{Me}^{2+}}^0 + \Delta G_{s, \text{Me}^{2+}}^0 \quad (21)$$

$$\Delta G_{s, \text{Me}^{2+}}^0 = \omega_{\text{Me}^{2+}}(1/\varepsilon - 1). \quad (22)$$

Энергия сольватации рассчитывается по (22) через коэффициент сольватации Борна ($\omega_{\text{Me}^{2+}}$) и диэлектрическую константу воды ($\varepsilon = 78.47$ при 25°C и 1 бар). Исползованные при построении модели величины приведены в табл. 6, из них очевидно, что $\Delta G_{\text{MeCO}_3, \text{sp}}^0$ действительно отличаются от ΔG_{298}^0 соответствующих минералов (см. табл. 4). В практическом плане, что особенно важно при значимых долях микрокомпонентов в растворе, в этой модели можно абстрагироваться от неидеальности твердых растворов типа $\text{Me}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$, однако оценить ту долю кальция, которая принимает участие в формировании поверхностного осадка, тоже не просто.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

При расчете с помощью программного комплекса NCh равновесного состояния системы «вода ручья» (см. табл. 1) и учета свободных энергий образования двухкомпонентных твердых растворов (см. табл. 4) оказалось, что среди тяжелых металлов только кадмий стабильно присутствует в виде твердой фазы $\text{Cd}_{0.183}\text{Ca}_{0.817}\text{CO}_3$. При этом еще осаждается ничтожное количество гетита или ферригидрита ($\sim 10^{-8}$ моль), а доломит исключен из рассмотрения, поскольку широко известен кинетический барьер его образования. Появление в составе твердой фазы еще и $\text{Zn}_{0.246}\text{Ca}_{0.754}\text{CO}_3$ возможно при уменьшении значений ΔG_{298}^0 его образования до -251.05 ккал/моль. Это повлечет за собой изменение в стехиометрии до $\text{Zn}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{CO}_3$. Но мы воспользовались возможностью автоматического расчета состава многокомпонентного твердого раствора по NCh. В результате получили состав $\text{Cd}_{0.148}\text{Cu}_{1.23\text{E}-5}\text{Pb}_{0.0034}\text{Zn}_{0.137}\text{Ca}_{0.712}\text{CO}_3$ и рассчитали свободную энергию его образования по (8). Обратим внимание на то, что в этом сложном твердом растворе мольные доли Cd и Pb очень близки к значениям в соответствующих двухкомпонентных растворах, а доля Zn — действительно меньше, что уже вытекало из предыдущих рассуждений. Необходимо отметить еще один момент. Поскольку вода ручья (см. табл. 1), приходя в равновесие с некой фазой $\text{Me}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$, существенно обедняется этим металлом, то требуется титрование (добавление металла), чтобы в воде в конечном итоге осталось столько микрокомпонентов, как измерено *in situ*.

Получив положительный ответ на вопрос о возможности образования из воды руч. Березовый твердого раствора четырех тяжелых металлов в структуре CaCO_3 , мы проследили изменение рассчитанного стехиометрического состава при небольших повышениях кислотности воды или разбавлении. Во-первых, расчеты показали, что вода ручья обладает собственным высоким щелочным резервом, т.е. введение даже 10^{-3} моль/л H_2SO_4 смещает pH только до 7.29, а количество $2.3 \cdot 10^{-3}$ моль/л уже приводит к pH = 6.96 и полному переходу всех химических элементов в раствор. Разбавление чистой водой (в равновесии с атмосферными газами) тоже ведет к снижению pH и изменению состава твердого раствора вплоть до его неустойчивости. Главной особенностью этого изменения является снижение в нем доли Ca (кальцит растворяется при pH < 8), Cu и Zn (растворимость карбонатов которых выше, чем кальцита) и повышение, соответственно, доли Cd и Pb (растворимость их ниже). Один из составов для pH = 7.04 приведен в табл. 4, а более подробно этот вопрос будет рассматриваться в другой статье.

В моделях (см. выше п. 2, 3) кальцит представлен не только объемной фазой, но и концентрацией поверхностных позиций, доступных для ионного обмена или адсорбции, см. уравнения (9), (12)—(18). Поэтому в одном случае требуется вводить в систему один фиктивный компонент для обозначения обменной позиции X—Ca, а в другом — даже два, чтобы отличить Ca в растворе и кальците от Ca на

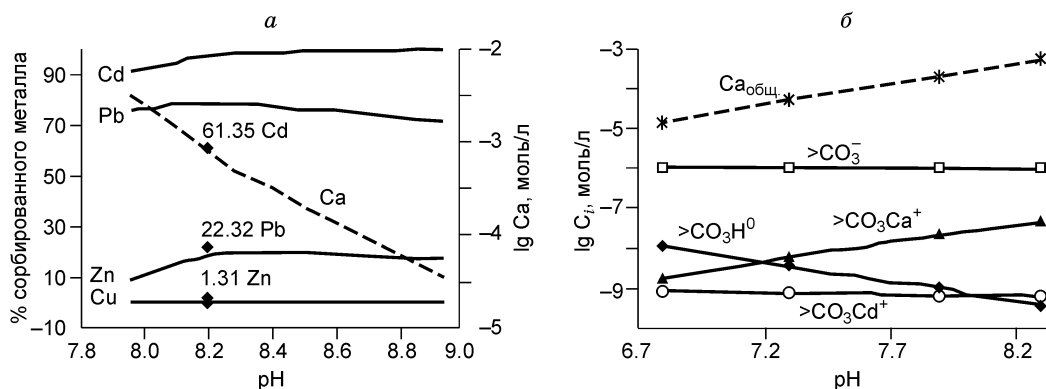


Рис. 4. Результаты расчетов сорбции тяжелых металлов на поверхности кальцита по модели ионного обмена (а) и химической адсорбции (б).

а — исходные концентрации Cd, Cu, Pb и Zn составляют 10^{-7} моль/л, количество кальцита 10 г/л (сплошные линии) или 1 г/л (залитые ромбы); б — концентрация адсорбционных позиций соответствует 1 г/л CaCO_3 , $\text{Cd} = 10^{-8}$ моль/л.

поверхности, та же проблема с группой CO_3^{2-} . Более того, при применении метода минимизации свободной энергии Гиббса в программах типа HCh приходится использовать для описания адсорбции неэлектростатическую модель (НЭМ). С одной стороны, НЭМ выглядит привлекательно с точки зрения минимального количества необходимых подгоночных параметров и вполне применима для комплексного описания явлений в окружающей среде [Davis et al., 1998]. С другой стороны, при создании адсорбционных моделей, наверное, лучше использовать традиционно для этого предназначенные программные комплексы, основанные на константах реакций и записи материального баланса [Parkhurst, Appelo, 1999].

Тем не менее, если согласиться с мнением некоторых авторов, что из раствора, находящегося в термодинамическом равновесии с кальцитом ($\text{CO}_{2,\text{газ}} = 10^{-3.5}$ атм), микроэлементы захватываются преимущественно по механизму ионного обмена (9) или адсорбции (18), то легко предположить, что их количество, перешедшее в твердую фазу, будет пропорционально в этом случае только наличию поверхностных позиций, поскольку pH и концентрация Ca в растворе остаются постоянными. При смещении равновесия, например в кислую область, и частичном растворении CaCO_3 количество обменных позиций уменьшается, возрастает доля Ca в растворе, что в совокупности ведет к уменьшению сорбции тяжелых металлов. Пренебречь растворимостью кальцита даже в близонейтральных растворах, как это было сделано для глин в моделях ионного обмена [Гаськова, Букаты, 2008], невозможно, поэтому в процессе расчетов требуется вводить поправки в $C_{\text{X-Ca}}$ или $C_{>\text{CO}_3\text{H}}$, которые задаются в моль/л.

При построении модели ионного обмена количество Cd, Cu, Pb и Zn задавалось равным 10^{-7} моль/л каждого. Сплошными линиями (рис. 4, а) показана сорбция на 10 г кальцита, имеющего плотность обменных позиций $3.6 \cdot 10^{-6}$ моль/г, а штриховой линией — концентрация кальция, возрастающая при снижении pH. Характерно, что металлы по-прежнему четко делятся на две группы: Cd и Pb, имеющие радиус (см. табл. 2) близкий или больше, чем кальций, и наиболее низкую растворимость карбонатов, и Cu и Zn, радиус которых значительно меньше, а карбонаты имеют более высокие произведения растворимости. В то же время можно видеть, что доля сорбированного свинца, имеющего наиболее высокие константы обменной реакции (см. табл. 5), ниже, чем Cd. Это связано с тем, что Pb образует в растворе прочные карбонатные и гидроксокомплексы. Залитыми ромбами (см. рис. 4, а) обозначен % металлов (для Cu это 0 %), сорбированных на 1 г кальцита из 1 л воды руч. Березовый. Расчеты подтверждают вероятность протекания процесса ионного обмена $\text{Ca} \leftarrow \text{Me}$, но вопрос, как оценить количество сорбента в природной системе, пока остается открытым. По крайней мере, если предположить, что в качестве сорбента будет выступать только тот кальцит, который выпадает в виде взвеси (0.0653 г/л), то даже он способен захватить 9 % Cd и 2 % Pb. Подчеркивая роль карбонатов, необходимо сказать, что фракционирование металлов между твердой фазой (фильтрат >0.45 мкм) и раствором подчинено иному порядку (см. табл. 1), т.е. $\text{Fe} \gg \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd}$. Он объясняется последовательностью, характерной для сорбции тяжелых металлов гидроксидами железа, а устойчивость поверхностных комплексов типа $>\text{FeOMe}^+$ убывает именно в обозначенном направлении [Гаськова, 2005]. Вышесказанное не отменяет важности оценки сорбционной способности карбонатов, вносящих свой вклад в очистку загрязненных вод, особенно там, где нет более сильных сорбентов.

На рис. 4, б показаны результаты расчетов по другой модели, описывающей химическую адсорбцию на заряженных позициях на примере кадмия. В этом случае концентрация поверхностных позиций равна

~2 мкмоль/л (т/ж = 1 г/л). Кислотность раствора регулировалась добавлением разных количеств Са, вплоть до pH = 8.27, где появляется кальцит как избыточная фаза. При этом возрастает количество адсорбированного кальция в виде комплекса $>CO_3Ca^+$, а количество $>CO_3Cd^+$ составляет от 8.5 до 6.6 % от общей концентрации Cd = 10^{-8} моль/л. В расчетах концентрации кальция и кадмия приблизительно соответствовали растворенным в воде руч. Березовый. Таким образом, еще раз показана принципиальная возможность захвата Cd по механизму сорбции при условии недосыщенности раствора по отношению к его собственным фазам. Модель сложна в реализации, тем не менее с ее помощью можно получить ряд дополнительных ответов на вопросы о возможных формах нахождения элементов в твердой фазе.

Как было сказано выше, в случае исчерпания сорбционной емкости твердой фазы, удаление микрокомпонентов из раствора может идти за счет соосаждения его с избыточной твердой фазой макрокомпонента. В воде руч. Березовый из тяжелых металлов только Zn присутствует в значительных количествах 2.4 мг/л или $3.67 \cdot 10^{-5}$ моль/л (см. табл. 1). Если допустить, как и в предыдущей модели, наличие доступных для адсорбции позиций $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л (т/ж = 1 г/л), то оставшая часть могла бы участвовать в процессе соосаждения в виде $ZnCO_3,sp$. Расчеты показали, что среди твердых фаз гетита и кальцита, действительно, может присутствовать около 6 % $ZnCO_3,sp$. При этом в силу неустойчивости комплекса $>CO_3Zn^+$ он не вносит вклада в материальный баланс цинка, а поведение Cd и Са соответствует показанному на рис. 4, б.

Модели соосаждения должны рассматриваться на примере других объектов, где концентрации микроэлементов выше, поэтому далее мы их не развивали. Кроме того, в следующей работе нами будет учтена степень влияния неидеальности твердых растворов и конкурирующая сорбция гидроксидами железа, что позволит перейти к построению более адекватных моделей поведения микроэлементов в природно-техногенных обстановках.

ВЫВОДЫ

В работе описаны методы построения термодинамических моделей сорбции тяжелых металлов на кальците. Приводится база данных термодинамических потенциалов Гиббса, необходимых для их реализации в расчетах.

Модели использованы для интерпретации поведения Cd, Cu, Pb, Zn на участке дренажной системы хвостохранилища отходов обогащения руд. Показано, что кадмий, в силу низкой растворимости $CdCO_3$, и Zn, по причине высоких его содержаний в растворе, могут входить в состав поверхностных фаз.

Надеемся, что подробное обсуждение преимуществ разных термодинамических моделей на конкретном примере позволит использовать наиболее целесообразные из них в зависимости от поставленных задач и имеющихся аналитических данных.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 06-05-64528, 06-05-64166) и интеграционного проекта 6.3 «Геохимия окружающей среды горно-промышленных ландшафтов Сибири и Урала».

ЛИТЕРАТУРА

Бортникова С.Б., Гаськова О.Л., Айриянц А.А. Техногенные озера: формирование, развитие, влияние на окружающую среду. Новосибирск, Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2003, 119 с.

Гаськова О.Л. Геохимические особенности и физико-химические параметры гипергенных процессов в зонах техногенеза: Автореф. дис. ... д.г.-м.н. Новосибирск, ОИГГМ СО РАН, 2005, 267 с.

Гаськова О.Л., Букаты М.Б. Термодинамическое моделирование равновесий на межфазовой границе минерал/раствор методом минимизации свободной энергии Гиббса // Геоэкология, 2008, № 3, с. 261—268.

Гаськова О.Л., Бортникова С.Б., Айриянц А.А. Поведение тяжелых металлов в районе дренажной разгрузки Салагаевского хвостохранилища (г. Салаир, Кемеровская область) // Геохимия, 2004, № 1, с. 70—81.

Савенко А.В. Сорбция тяжелых металлов (Zn, Cd, Co, Ni) на $CaCO_3$ // Электронный научно-информационный журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН», 2006, № 1(24).

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

Astilleros J.M., Pina C.M., Fernansez-Diaz L., Putnis A. Supersaturation functions in binary solid solution systems // Geochim. Cosmochim. Acta, 2003, v. 67, p. 1601—1608.

Ball J.W., Nordstrom D.K. User's manual for Wateq4F, with revised thermodynamic database and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters. Menlo Park, California: U.S. Geological Survey, USA, 1991, 189 p.

Curti E. Coprecipitation of radionuclides with calcite: estimation of partition coefficients based on review of laboratory investigations and geochemical data // Appl. Geochemistry, 1999, v. 14, p. 433—445.

Curti E., Kulik D.A., Tits J. Solid solutions of trace Eu(III) in calcite: thermodynamic evaluation of experimental data over a wide range of pH and pCO₂ // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2005, v. 69, p. 1721—1737.

Davis J.A., Coston J.A., Kent D.B., Fuller C. C. Application of the surface complexation concept to complex mineral assemblages // *Environ. Sci. Technol.*, 1998, v. 32, p. 2820—2828.

Elzinga E.J., Reeder R.J. X-ray absorption spectroscopy study of Cu²⁺ and Zn²⁺ adsorption complexes at the calcite surface: implications for site-specific metal incorporation preferences during calcite crystal growth // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2002, v. 66, p. 3943—3954.

Elzinga E.J., Rouff A.A., Reeder R.J. The long-term fate of Cu²⁺, Zn²⁺, and Pb²⁺ adsorption complexes at the calcite surface: an X-ray absorption spectroscopy study // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2006, v. 70, p. 2715—2725.

Gaskova O.L., Bortnikova S.B. Heavy metals mobility through the drainage system of disposed sulfide-bearing wastes // *Proceedings of the International Symposium on WRI-11 / Eds. R.B. Wanty, R. Seal II. Balkema, Rotterdam*, 2004, v. 2, p. 1509—1512.

Glynn P.D., Reardon E.J. Solid-solution — aqueous solution equilibria: thermodynamic theory and representation // *Amer. J. Sci.*, 1990, v. 290, p. 164—201.

Konigsberger E., Hausner R., Gamsjager H. Solid-solute phase equilibria in aqueous solution. V: The system CdCO₃—CaCO₃—CO₂—H₂O // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1991, v. 55, p. 3505—3514.

Kulik D.A. Dual-thermodynamic estimation of stoichiometry and stability of solid solution end members in aqueous-solid solution systems // *Chem. Geol.*, 2006, v. 225, p. 189—212.

Lakshitanov L.Z., Stipp S.L.S. Experimental study of nickel(II) interaction with calcite: adsorption and coprecipitation // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2007, v. 71, p. 3686—3697.

Lichtner P.C., Carey J.W. Incorporating solid solutions in reactive transport equations using a kinetic discrete-composition approach // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2006, v. 70, p. 1356—1378.

Lippmann F. Phase diagrams depicting aqueous solubility of binary mineral systems // *Neues Jahrb. Miner. Abh.*, 1980, v. 139, p. 1—25.

Martin-Garin A., Van Cappellen P., Charlet L. Aqueous cadmium uptake by calcite: a stirred flow-through reactor study // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2003, v. 67, p. 2763—2774.

Parkhurst D.L., Appelo C.A.J. User's guide to PHREEQC (Version 2) — a computer program for speciation, bath-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Water-Resources Investigations Report 99-4259. Denver: US Geological Survey, USA, 1999, 174 p.

Pokrovsky O.S., Schott J., Mielczarski J.A. Surface speciation of dolomite and calcite in aqueous solutions // *Encyclopedia of surface and colloid science / Ed. A. Hubbard. New York, Marcel Dekker*, 2002, p. 5081—5095.

Rimstidt J.D., Balog A., Webb J. Distribution of trace elements between carbonate minerals and aqueous solutions // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1998, v. 62, p. 1851—1863.

Rouff A.A., Elzinga E.J., Reeder R.J., Fisher N.S. The influence of pH on the kinetics, reversibility and mechanisms of Pb(II) sorption at the calcite—water interface // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2005, v. 69, p. 5173—5186.

Rouff A.A., Elzinga E.J., Reeder R.J., Fisher N.S. The effect of aging and pH on Pb(II) sorption processes at the calcite—water interface // *Environ. Sci. Technol.*, 2006, v. 40, p. 1792—1798.

Schosseler P.M., Wehrli B., Schweiger A. Uptake of Cu²⁺ by the carbonates vaterite and calcite as studied by continuous wave (CW) and pulse electron paramagnetic resonance // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1999, v. 63, p. 1955—1967.

Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr.*, 1976, v. A 32, p. 751—767.

Stipp S. L., Hochella M. F., Parks G.A., Leckie J.O. Cd²⁺ uptake by calcite, solid-state diffusion, and the formation of solid solution: interface processes observed with near-surface sensitive techniques (XPS, LEED, and AES) // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1992, v. 56, p. 1941—1954.

Sverjensky D.A. Prediction of Gibbs free energies of calcite-type carbonates and the equilibrium distribution of trace elements between carbonates and aqueous solutions // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1984, v. 48, p. 1127—1134.

Sverjensky D.A., Molling P.A. A linear free energy relationship for crystalline solids and aqueous ions // *Letters to Nature*, 1992, v. 365, p. 231—234.

Temmam M., Paquette J., Vali H. Mn and Zn incorporation into calcite as a function of chloride aqueous concentration // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2000, v. 64, p. 2417—2430.

Van Cappellen P., Charlet L., Stumm W., Wersin P. A surface complexation model of the carbonate mineral—aqueous solution surface // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1993, v. 57, p. 3505—3518.

Xu N., Hochella F., Brown G.E., Parks G.A. Co(II) sorption at the calcite—water interface: I. X-ray photoelectron spectroscopic study // Geochim. Cosmochim. Acta, 1996, v. 60, p. 2801—2815.

Zachara J.M., Cowan C.E., Resch C.T. Sorption of divalent metals on calcite // Geochim. Cosmochim. Acta, 1991, v. 55, p. 1549—1562.

Zhu Ch. Estimation of surface precipitation constants for sorption of divalent metals onto hydrous ferric oxide and calcite // Chem. Geol., 2002, v. 188, p. 23—32.

*Рекомендована к печати 16 июня 2008 г.
Г.Н. Аношиным*

*Поступила в редакцию
11 февраля 2008 г.*