

**Алексашкин И.В., Першина Е.Д., Лиховид Е.Г.**  
**ПРОБЛЕМЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ САМООЧИЩЕНИЯ В**  
**ПРИРОДНЫХ ВОДОЕМАХ**

Пытаясь понять природу и механизмы процессов, определяющих реакцию природной воды на внешние воздействия, необходимо принимать во внимание, что в опыте всегда имеем дело не с чистой водой, т.е. совокупностью одинаковых молекул воды (H<sub>2</sub>O), а со сложной многокомпонентной системой, содержащей различного рода субстанциональные компоненты и случайные примеси (загрязнения). По отношению к природным объектам понятие «система» оказывается одним из самых сложных. Использование статистической физики и квантовой статистики правомерно только для систем слабо взаимодействующих частиц с ограниченным числом свойств или с учетом специфических квантовых законов. Но если подойти к этой проблеме в рамках дискретных представлений, не ограничивающих размеры частиц и характер их взаимодействия, то понятие «система» становится неопределенным. Такая неопределенность описания является характерной особенностью природных водоемов и процессов протекающих в них, в частности процессов самоочищения. Поэтому, прежде всего, следует обозначить свойства данной системы и соответственно выбрать параметры ее описывающие. Так как процесс самоочищения является динамическим, то наиболее логичным на наш взгляд является использование кинетических закономерностей протекающих в ней процессов.

Природная вода – это сложная физико-химическая система, находящаяся в динамическом режиме. Причем в ее формировании участвуют как истинные растворы различных солей, так и разнообразие коллоидные и взвешенные частицы. Кроме того, природная вода служит средой обитания живых организмов, что значительно усложняет как компонентный состав, так и описание физико-химических параметров, влияющих на кинетические, динамические и метаболические процессы. Будучи термодинамической фазой, природная вода ограничена поверхностями раздела: вода (почвенная влага) – атмосфера и вода – литосфера (почвенный поглощающий комплекс). Благодаря высокой растворяющей способности вода захватывает (в растворенном виде и в виде пены) газы воздуха, минеральные соли и микроэлементы, биогенные вещества – продукты жизнедеятельности и распада живых организмов, а также техногенные загрязнения [1]. Именно эти аспекты делают практически невозможным моделирование и описание данных систем. Однако существует несколько основополагающих факторов, позволяющих с достаточным приближением оценить и описать некоторые процессы, протекающие в природных водоемах. К ним относятся окислительно – восстановительные превращения с участием пероксида водорода естественного происхождения и неизбежно присутствующих в водоемах металлов переменной валентности. Такая модель природной воды включает микроводорослевую биоту и растворенный в воде кислород (O<sub>2</sub>), который определяет окислительную обстановку водной среды, гарантирует выживание аэробных форм жизни, а так же участвует как в образовании пероксида водорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), так и в его разрушении за счет природных и антропогенных восстановителей. Процесс синтеза и разрушения перекиси водорода в водоемах осуществляется непрерывно, и, следовательно, природную воду можно рассматривать как окислительно-восстановительную систему открытого типа. Эта система включает как валентно-насыщенные микрообъекты (молекулы, ионы), так и широкий спектр валентно-ненасыщенных свободных радикалов и ион-радикалов (см. табл.1) [2].

Присутствие пероксида водорода замечено в различных видах природных вод: дождевой и талой [3], морской воде [4], а так же в тканях растений и животных. В природных водоемах стационарная концентрация H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> находится в пределах 10<sup>-6</sup>–10<sup>-5</sup> моль/л [5]. Образуется пероксид водорода за счет фотохимических и окислительных процессов с участием кислорода, растворенного в воде. Распад H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, главным образом, определяют микроколичества ионов металлов и солнечный свет [6].

**Таблица 1.** Субстанциональные микрообъекты окислительной водной системы H<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>

Зарядовое состояние	Насыщенные	Ненасыщенные
Нейтральные	O <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	HO <sub>2</sub> ·, HO·, O·, H·
Ионные	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> , HO <sup>-</sup> , H <sup>+</sup>	O <sub>2</sub> <sup>-</sup> , O <sup>-</sup>

Эффективность процессов самоочищения определяется балансом скоростей накопления в среде восстановителей и окислителей, образующихся в процессе разложения пероксида водорода, т.е. соотношением их стационарных концентраций [7]. Природная вода, подвергаясь регулярному воздействию со стороны атмосферы, суточным вариациям уровня электромагнитной радиации и т.п., перманентно находится в состоянии нарушенного химического равновесия, вследствие чего концентрация химически активных веществ, участвующих в реакциях самоочищения все время колеблется [8]. Данный факт еще более усложняет возможность моделирования процессов, происходящих в природных водоемах.

Поток восстановителей зависит от экологической ситуации и от химического состава водоема. Следовательно, на данные процессы будут оказывать значительное влияние физико-химические факторы, связанные с прозрачностью воды, а именно: наличие высокомолекулярных соединений, коллоидных и взвешенных частиц, а также с окислительно – восстановительными параметрами: Eh, pH, [O]. Было установлено, что при снижении прозрачности природного водоема в окислительных процессах начинает преобладать фаза, связанная с каталитическим распадом пероксида водорода [9].

В процессе загрязнения органическими соединениями природных водоемов, фотохимическая состав-

ляющая распада перекиси водорода снижается, что приводит соответственно к уменьшению концентрации активных частиц в системе. В этом случае процесс увеличения концентрации данных свободных радикалов может быть осуществлен за счет каталитических, либо окислительно – восстановительных процессов с участием ионов металлов переменной валентности. Поэтому при описании модели самоочищения природных водоемов необходимо учитывать и их. Однако это сопряжено с определенными трудностями, связанными с разнообразием подобных ионов в природных средах. Но и тут можно выделить ионы максимально и минимально влияющие на описываемые процессы. Так среди ионов переменной валентности в природных водах в наибольшем количестве представлены ионы железа, находящиеся в гидролизованной форме, концентрация которых достигает  $10^{-4}$  моль/л, наряду с ними в природных водах содержатся также ионы меди, марганца и цинка, (примерно  $10^{-5}$ – $10^{-8}$  моль/л), остальные металлы находятся в более низких концентрациях [10]. Анализ кинетики спонтанного разложения пероксида водорода в некоторых природных водах в отсутствие буферных добавок показал, что в большинстве случаев кинетика процесса полностью определяется присутствием в воде примесей ионов меди и не зависит от присутствия ионов железа. Однако в некоторых случаях наблюдали высокую каталитическую активность также и ионов железа, причем симбатности с наличием или отсутствием гумусовых веществ в таких водах не обнаружено. Эти данные свидетельствуют о возможности «активации» ионов железа некоторыми пока еще не установленными компонентами природных вод. С учетом реализации гомогенного катализа с участием вышеназванных металлов, концентрация компонентов системы играет решающее значение для выбора расчетных параметров и компонентов в модельном объекте.

Форма нахождения ионов металлов в природных водах находится в зависимости от pH среды и присутствия комплексобразующих лигандов природного происхождения [11]. Доказано, что прежде чем подвергнуться гомогенному распаду, пероксид водорода или другие продукты его диссоциации могут занять место в лигандном окружении металла наряду с органическими лигандами, значительно облегчающими этот процесс. Наряду с окислительным действием пероксида водорода в водных растворах проявляются и его восстановительные функции. Они характерны для  $H_2O_2$  при реакциях с соединениями, которые также содержат слабо связанные кислородные атомы, например, окись серебра, перманганат калия, озон, надкислоты и др.

Наряду с неконтролируемым поступлением загрязнителей вместе с атмосферными осадками или поверхностным стоком, загрязненность воды во многом определяется сточными водами предприятий и недочетами в эксплуатации водных ресурсов. Устранение этих недочетов и разработка способов очистки сточных вод предприятий – громадный резерв улучшения природных вод [12].

Таким образом, задача по моделированию реакций активных промежуточных частиц делится на две подзадачи. Первая – изучение реакционной способности активных промежуточных частиц по отношению к реагентам различной химической природы. Вторая – установление функциональной связи между измеряемыми кинетическими характеристиками модельных процессов, параметрами окружающей среды и стационарной концентрацией активных промежуточных частиц в натуральных условиях. Имеется и третий аспект проблемы – выявление на базе лабораторных исследований промежуточных продуктов окислительно-восстановительных превращений химических веществ в природных водах.

#### Литература

1. Алекин О.А. Основы гидрохимии. – Л.: Гидрометеиздат, 1970. – 444с.
2. Разумовский С.Д. Кислород — элементарные формы и свойства. — М.: Химия, 1979. — 304 с.
3. Перекись водорода и перекисные соединения / Под ред. М.Е.Позина. — М.-Л.: Госхимиздат. — 1951. — 475 с.
4. Хорн Р. Морская химия. – Л.: Гидрометеиздат, 1984. – 400с.
5. Гурикова Ю.В., Бондаренко Н.Ф. Природная вода как окислительная среда. // Журн. физ. хим. — 2001. — Т.75, №7. — С.1221-1224.
6. Общая химия: Учебник / Под ред. Е.М. Соколовской и Л.С. Гузеев. 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во МГУ, 1989. – 640с.
7. Дж. Батлер Ионные равновесия. Пер. с англ., изд-во Химия, Л., 1973. – 448 с.
8. Перельман А.И. Геохимия: Учеб. для геол. спец. вузов. – 2-е изд. перераб. и доп.- М.: Высш. шк., 1989.-528 с.
9. Экологическая химия. / Под ред. д-ра биол. Наук Н.Б. Градовой, М.: Мир, 1996. – 397с.
10. Кумачев А.И., Кузьменок И.М. Глобальная экология и химия. – Минск, 1991. – 182с.
11. Каталитические реакции и охрана окружающей среды / Сычев А.Я., Травин С.О., Дука Г.Г., Скурлатов Ю.И. / Отв. ред. Д.Г. Батыр. – Кишинев: Штиинца, 1983. – 272с.
12. Поруцкий Г.В. Биохимическая очистка сточных вод химических производств. – М.: Химия, 1975. – 213с.