

Научная статья

УДК 556.561:550.424(571.1)

doi: 10.17223/25421379/22/10

МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ОБСТАНОВКИ ПОД ВЛИЯНИЕМ СБРОСА КОММУНАЛЬНО-БЫТОВЫХ СТОЧНЫХ ВОД НА ПРИМЕРЕ ОБСКОГО БОЛОТА (ЗАПАДНАЯ СИБИРЬ)



Евгения Александровна Солдатова^{1,2}, Евгения Сергеевна Сидкина³,
Олег Геннадьевич Савичев⁴

^{1,3} Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, Москва, Россия

² Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия

⁴ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

^{1,2} 2a61@mail.ru

³ sidkinaes@yandex.ru

⁴ osavichev@mail.ru

Аннотация. Представлены результаты численного моделирования миграции и осаждения химических элементов в водах Обского болота и сточных водах, сбрасываемых на его участке, а также результаты моделирования смешения болотных и сточных вод. Показаны различия форм нахождения химических элементов в болотных и сточных водах. Сделан вывод о влиянии смешения стоков и болотных вод на накопление вторичных минералов.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, формы миграции, водная миграция, тяжелые металлы, вторичное минералообразование, загрязнение, Томская область

Благодарности: авторы выражают искреннюю благодарность Черкасовой Е.В. за помощь в поиске констант образования комплексов с органическими веществами.

Источник финансирования: Исследования выполнены при поддержке гранта РНФ № 19-77-00014.

Для цитирования: Солдатова Е.А., Сидкина Е.С., Савичев О.Г. Моделирование изменения геохимической обстановки под влиянием сброса коммунально-бытовых сточных вод на примере Обского болота (Западная Сибирь) // Геосферные исследования. 2022. № 1. С. 126–136. doi: 10.17223/25421379/22/10

Original article

doi: 10.17223/25421379/22/10

MODELING THE CHANGES OF GEOCHEMICAL CONDITIONS UNDER MUNICIPAL SEWAGE DISCHARGE ON THE EXAMPLE OF OBSKOYE FEN (WESTERN SIBERIA)

Evgeinya A. Soldatova^{1,2}, Evgeinya S. Sidkina³, Oleg G. Savichev⁴

^{1,3} Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

² University of Tyumen, Tyumen, Russia

⁴ National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

^{1,2} 2a61@mail.ru

³ sidkinaes@yandex.ru

⁴ osavichev@mail.ru

Abstract. The study aims to create a numerical model of chemical element speciation and mineral precipitation from fen water and sewage and fen water and sewage mixing model. The mixing model was created to assess changes in the geochemical conditions of the Obskoye fen under the influx of municipal wastewater. The Obskoye fen near the Nashchekovo village was taken as a geochemical background to study the fen water chemical composition. It is located approximately 2 km from the sewage discharge of the communal services of Melnikovo settlement up the slope. The simulation was performed in the HCh software package. The developed thermodynamic models consider the metal complexation with organic ligands since this mechanism can significantly affect secondary mineral formation in the fen environment. In its turn, it affects the accumulation of pollutants entering the fen with the sewage.

The differences in chemical element speciation in the fen water and sewage are mainly due to a slight increase in the pH value of the sewage relative to the fen water of the background area. These differences are expressed in a decrease in the proportion of hydroxo complexes and free metal ions with a simultaneous increase in the proportion of carbonate complexes in the sewage. The proportional content of sulfate and chloride complexes in the sewage slightly increases comparing with the fen water due to the increased concentrations of SO_4^{2-} and Cl^- in the wastewater. However, chloride and sulfate ions predominantly remain as free

SO_4^{2-} and Cl^- not associated with metal cations even in the sewage. Among the studied metals, calcium and iron show affinity for organic acids. Fulvic acid binds almost all iron under the studied conditions. Calcium has an affinity to humic acid. This is equally typical for both the fen water and sewage. In the sewage, an increase in the iron concentration balances with an increase in the fulvic acid content.

Calcite and goethite are potentially deposited from the fen water. The proportion of kaolinite and apatite among the potential secondary minerals of the fen background area does not exceed 0.5 %. Calcite, apatite, and goethite are precipitated from the sewage, according to the results of the simulation; kaolinite is precipitated in a smaller amount. It should be noted that the proportion of apatite among the secondary minerals precipitated from the sewage is two orders of magnitude higher than the ones precipitated from the fen water. The proportion of calcite slightly decreases, and the proportion of goethite slightly increases in the sewage compared with the fen water. According to the mass ratio, almost two times less mass of the secondary minerals is precipitated from the fen water than from the sewage.

The mixing of the sewage with fen water has a significant effect on the precipitation of the secondary minerals, particularly apatite. The apatite content significantly increases when the sewage is added to the natural fen water. The mass of apatite increases by almost 19 times compared to the fen water of the background area at the first simulation step, which corresponds to the ratio of fen water/sewage equal to 10/1. The mass of other precipitated secondary minerals (calcite, goethite, kaolinite) also increases.

Keywords: metal speciation, toxic metals, secondary minerals, wetland, humic substances

Acknowledgments: authors sincerely thank E.V. Cherkasova for her help with searching for stability constants of metal complexes with organic matter.

Source of financing: research was supported by RSF, project No 19-77-00014.

For citation: Soldatova, E.A., Sidkina, E.S. & Savichev, O.G. (2002) Modeling the changes of geochemical conditions under municipal sewage discharge on the example of Obskoye fen (Western Siberia). *Geosfernye issledovaniya – Geosphere Research*. 1. pp. 126–136. (In Russian). doi: 10.17223/25421379/22/10

Введение

Необходимость мониторинга состояния болотных экосистем очевидна. Болота являются не только местом обитания разнообразных видов растений и животных, в том числе редких, но и служат регуляторами климатических условий, по крайней мере на местном уровне. В то же время при близости хозяйственных объектов болота часто становятся приемниками бытовых и промышленных стоков. Современные методы и подходы в геохимических исследованиях, в частности термодинамическое моделирование, помогают более полно изучить геохимические условия болотных экосистемы и их экологическое состояние. Так, например, моделирование форм нахождения и осаждения химических элементов в болотных водах дает возможность количественно оценить токсичные формы элементов, учесть их влияние на компоненты экосистемы и прогнозировать их осаждение на геохимических барьерах. С помощью моделей смешения можно рассчитывать изменение химического состава природных вод под влиянием антропогенных факторов, таких как точечный сброс сточных вод в водный объект.

Целью настоящего исследования является создание численной модели миграции и осаждения химических элементов, а также модели смешения болотных и сточных вод для оценки изменения геохимических условий участка Обского болота, испытывающего на себе антропогенное воздействие в результате поступления хозяйственно-бытовых сточных вод. В созданных термодинамических моделях учтена возможность комплексообразования металлов с органическими лигандами, поскольку этот механизм

может оказывать существенное влияние на процессы вторичного минералообразования, а значит и на накопление загрязнителей, поступающих в болото со сточными водами. Учет возможности образования органоминеральных комплексов имеет особое значение в условиях болотных экосистем, где содержания органического вещества относительно высоки.

Объекты и методы исследования

Моделирование проведено на примере участка эвтрофного Обского болота, расположенного в Томской области в долине р. Обь. Характеристика данного района, в частности химического состава болотных вод и геоботанических условий, дана в публикациях [Schipper et al., 2007; Савичев и др., 2013]. Важной особенностью участка Обского болота, выбранного в качестве объекта исследований (рис. 1), является факт многолетнего сброса коммунально-бытовых сточных вод жилищно-коммунального хозяйства (ЖКХ) с. Мельниково, являющегося административным центром Шегарского района Томской области.

Для изучения влияния сброса коммунально-бытовых сточных вод на геохимическую обстановку Обского болота были промоделированы формы нахождения химических элементов в болотных водах и сточных водах ЖКХ с. Мельниково. Также была создана модель смешения сточных и болотных вод. Моделирование осуществлялось в программном комплексе (ПК) HCh [Шваров, 2008]. В качестве фонового был принят участок Обского болота близ с. Нашеково, расположенный выше по уклону р. Обь от с. Мельниково и приблизительно в 2 км от места сброса сточных вод.



Рис. 1. Расположение объекта исследований и точек опробования

Fig. 1. Location of the study area and sampling points

Химический состав сточных вод ЖКХ с. Мельниково и фоновых вод Обского болота был принят по данным работы [Савичев и др., 2013], поскольку эти данные имеют однородную структуру (единые время опробования, перечень изученных химических элементов и соединений, методы аналитических исследований). Болотные воды у с. Нащекково характеризуются pH 7,3, по химическому составу являются гидрокарбонатными кальциевыми. Значение общей минерализации составляет 581 мг/л. В сточных водах значение минерализации достигает 1 419 мг/л. По химическому составу сточные воды являются хлоридно-гидрокарбонатными кальциево-натриевыми, значение pH составляет 7,54 [Савичев и др., 2013].

Для оценки форм нахождения химических элементов рассчитывался равновесный состав многокомпонентных систем, соответствующих химическому составу изучаемых вод (сточных и природных болотных) при стандартных температуре и давлении (298,15 K, 1 бар).

Термодинамическая модель включала следующие химические элементы: Al, C, Ca, Cl, Cu, F, Fe, H, K, Mg, N, Na, O, P, Pb, S, Si, Zn. В качестве базовых компонентов, используемых для описания валового химического состава изучаемых вод, в модель были включены H_2O , $CO_2(aq)$, HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , Cl^- , F^- , PO_4^{3-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Al^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , $SiO_2(aq)$. Данные о химическом составе, использованные при моделировании, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав сточных вод ЖКХ с. Мельниково и вод Обского болота, принятый при моделировании

Table 1

Chemical composition of sewage water of Melnikovo communal services and water of Obskoye fen adopted for modeling

Базовый компонент	Содержание, моль/кг		Базовый компонент	Содержание, моль/кг	
	Болотные воды	Сточные воды		Болотные воды	Сточные воды
CO_2	0,70	0,40	Fu^{2-*}	0,0043	0,0078
Ca^{2+}	2,62	1,97	Hu^{-*}	0,000009	0,000177
Mg^{2+}	0,85	1,09	F^-	0,015	0,012
Na^+	0,47	9,37	Al^{3+}	0,0036	0,0030
K^+	0,040	0,528	Fe^{3+}	0,020	0,051
HCO_3^-	7,33	15,25	Cu^{2+}	0,000015	0,000053
Cl^-	0,10	4,05	Zn^{2+}	0,00034	0,00045
SO_4^{2-}	0,023	0,118	Pb^{2+}	0,0000018	0,0000044
NH_4^+	0,0054	4,2746	SiO_2	0,291	0,835
NO_2^-	0,00026	0,00011	PO_4^{3-}	0,0017	0,2982
NO_3^-	0,0032	0,0067	I^{**}	0,0043	0,0078

* Fu^{2-} – содержание фульвовых кислот; Hu^- – содержание гуминовых кислот. ** I – ионная сила водного раствора.

* Fu^{2-} – the content of fulvic acids; Hu^- – the content of humic acids. ** I – ionic strength of water solution.

Помимо упомянутых частиц модель включала в себя еще порядка 60 ассоциатов (производных от базовых компонентов). В число ассоциатов входили органоминеральные комплексы металлов с фульвовыми (ФК) и гуминовыми (ГК) кислотами. Для их внесения в состав модели база данных ПК HCh была дополнена свободными энергиями образования этих комплексов. При этом ФК и ГК были введены в модель как не разрушаемые независимые элементы – Fu (от fulvic acid) и Hu (от humic acid). Аналитически определенное в пробах воды содержание ФК и ГК было задано через анионы Fu^{2-} для ФК и Hu^{-} для ГК. Молекулярные массы ФК и ГК для расчета моляльных концентраций были приняты равными 5 000 и 40 000 соответственно [Крайнов и др., 1988]. Свободные энергии образования органоминеральных комплексов были рассчитаны с использованием констант устойчивости по следующей формуле:

$$\Delta G_{fMeA}^{0*} = \Delta G_{fMe^{m+}}^{0*} - RT \ln(pK), \quad (1)$$

где ΔG_{fMeA}^{0*} – свободная энергия образования комплекса металла с ФК и ГК; $\Delta G_{fMe^{m+}}^{0*}$ – свободная энергия иона металла; R – газовая постоянная; T – температура (298,15 K); pK – эффективная константа устойчивости.

Константы устойчивости, использованные для расчета свободных энергий образования органоминеральных комплексов, приведены в работе [Soldatova et al., 2020].

В качестве потенциально возможных вторичных минералов на основании данных исследования минеральных включений торфяной залежи Обского болота [Савичев и др., 2020] в модель были включены апатит, арагонит, бемит, брусит, кальцит, галенит, гиббсит, гетит, иллит, каолинит, магнезит, монтмориллониты (Na, K, Ca, Mg), пирит, сидерит.

При моделировании смешения сточных вод ЖКХ с. Мельниково и болотных вод фонового участка Обского болота на каждом шаге моделирования к фиксированному объему болотной воды добавляли определенный объем сточных вод, который увеличивался с каждым шагом моделирования согласно следующей формуле:

$$[Mix] = [FW] + 0,1 \times i \times [SW], \quad (2)$$

где $[Mix]$ – состав раствора смешения; $[FW]$ – состав болотных вод в пределах фонового участка близ с. Нащекково; $[SW]$ – состав сточных вод ЖКХ с. Мельниково; i – шаг моделирования ($i = 1 \dots 150$).

Для удобства сравнения концентраций компонентов в смеси $[Mix]$ с исходными концентрациями этих компонентов в водах фонового участка Обского болота использовано следующее отношение:

$$K = C_{[Mix]} / C_{[FW]}, \quad (3)$$

где $C_{[Mix]}$ – концентрация компонента в составе моделируемого раствора – результата смешения болот-

ных и сточных вод $[Mix]$, моль/кг; $C_{[FW]}$ – концентрация компонента в составе болотных вод в пределах фонового участка близ с. Нащекково, моль/кг.

Результаты и обсуждение

Значения pH водных растворов, полученные в результате моделирования, составляют 6,97 для болотных вод и 7,22 для сточных, что достаточно близко к реальным значениям, полученным при полевых измерениях и лабораторных определениях. При этом разница между рассчитанными значениями pH сточных и природных вод по результатам моделирования полностью соответствует разнице между измеренными значениями.

Формы миграции химических элементов в водах Обского болота и сточных водах. Моделирование форм нахождения металлов показало, что щелочные и щелочноземельные металлы (Ca, Mg, Na, K) мигрируют преимущественно форме простых ионов (табл. 2). Это связано с особенностями строения их электронных оболочек [Левшина, 2015], а также с достаточно низкой минерализацией исследуемых вод. Сравнение природных вод Обского болота и сточных вод показывает, что в сточных водах увеличивается доля комплексов указанных металлов с SO_4^{2-} , HCO_3^{-} , CO_3^{2-} , а для кальция и магния – комплексов с Cl^{-} . Следует также отметить, что небольшая доля кальция связывается с ГК в комплекс $CaHu^{+}$, это характерно главным образом для сточных вод, в которых концентрация ГК на порядок выше, чем в изучаемых природных водах.

Для карбонатной системы исследуемых вод характерно преобладание гидрокарбонат-иона. В сточных водах его доля больше за счет уменьшения доли растворенной уголекислоты, что связано с несколько повышенным значением pH относительно болотных вод. За счет этого также увеличивается и доля карбонат иона, однако его в карбонатной системе сточных вод достигает лишь 0,1 %.

Кремний в исследуемых водах мигрирует в форме нейтральной частицы SiO_2^0 , на долю же $HSiO_3^{-}$ приходится не более 0,5 % от общего содержания форм кремния в растворе. Что касается алюминия, то для него преобладающими формами являются оксо- и гидроксокомплексы (рис. 2). Форма нахождения Al в водном растворе в значительной степени зависит от значений показателя pH [Gensemer, Playle, 1999]. В болотных водах доля комплекса AlF^{2+} на порядок выше, чем в сточных водах в связи с более высоким значением pH сточных вод. При этом доля AlF^{2+} в общей картине миграции алюминия остается очень низкой, а преобладающей формой фтора является простой ион F^{-} , содержание которого в сточных и болотных водах приблизительно одинаковое и составляет $1,17E-05$ и $1,52E-05$ моль/кг соответственно.

Таблица 2

Формы нахождения щелочных и щелочноземельных металлов в сточных и болотных водах

Table 2

Forms of alkali and alkaline earth metals in sewage and fen waters

Форма нахождения	Содержание в водах фонового участка		Содержание в сточных водах	
	моль/кг	%*	моль/кг	%*
Ca ²⁺	2,00E-03	95,5	6,24E-04	91,4
CaCl ⁺	7,10E-08	0,003	7,66E-07	0,11
CaSO ₄ ⁰	2,23E-06	0,11	2,85E-06	0,42
CaHCO ₃ ⁺	9,30E-05	4,43	5,45E-05	7,99
CaHu ⁺	8,77E-09	0,0004	1,77E-07	0,03
Сумма	2,10E-03		6,82E-04	
Mg ²⁺	8,05E-04	95,3	9,88E-04	90,6
MgCl ⁺	4,18E-08	0,005	1,81E-06	0,17
MgSO ₄ ⁰	1,56E-06	0,19	8,01E-06	0,73
MgCO ₃ ⁰	1,29E-06	0,15	5,17E-06	0,47
MgHCO ₃ ⁺	3,71E-05	4,39	8,71E-05	7,99
Сумма	8,45E-04		1,09E-03	
Na ⁺	4,66E-04	99,7	9,31E-03	99,3
NaSO ₄ ⁻	4,90E-08	0,01	4,59E-06	0,05
NaCO ₃ ⁻	8,91E-09	0,002	6,52E-07	0,01
NaHCO ₃ ⁰	1,50E-06	0,32	6,00E-05	0,64
Сумма	4,68E-04		9,37E-03	
K ⁺	3,96E-05	99,8	5,26E-04	99,5
KSO ₄ ⁻	3,12E-09	0,01	1,94E-07	0,04
KHCO ₃ ⁻	8,80E-08	0,22	2,33E-06	0,44
Сумма	3,97E-05		5,28E-04	

* Процент от суммы всех форм миграции каждого отдельного металла.

* Percent of the total content of metal species for each metal separately.

По данным моделирования, в незначительном количестве присутствует также карбонатный комплекс с алюминием, который не рассматривается большинством авторов [Gensemer, Playle, 1999], поскольку является нестабильным и в водном растворе гидролизует с образованием Al(OH)₃ и углекислоты.

Тяжелые металлы в силу своих физико-химических параметров относятся к группе сильных комплексообразователей, что обуславливает разнообразие форм их миграции [Крайнов и др., 2012]. Медь и свинец в исследуемых водных растворах мигрируют преимущественно в форме карбонатных комплексов (рис. 3 а, б), в болотных водах несколько выше доля гидроксокомплексов и простых ионов в связи с меньшим значением pH. Основной формой миграции цинка является простой ион. В сточных водах увеличивается доля карбонатного и гидроксо-комплекса при уменьшении доли простого иона Zn²⁺ (рис. 3, с). Ионная форма цинка характерна также и для природных вод других регионов [Коньшев и др., 2021]. В незначительном количестве присутствуют комплексы цинка и свинца с сульфат-ионом, а также свинца с хлорид-ионом. Однако сера и хлор преимущественно мигрируют в форме анионов, не связанных с катионами металлов. Содержание Cl⁻ в сточных водах составляет 0,004 моль/кг, в болотных

водах – 0,0001 моль/кг. Содержание SO₄²⁻ в сточных и болотных водах составляет 1,02E-04 и 1,87E-05 моль/кг соответственно.

Основной формой миграции железа и в болотных, и в сточных водах является Fe(OH)₂Fu⁻ (99,9 % от валового содержания форм железа), лишь небольшая доля приходится на гидроксокомплекс Fe(OH)₃⁰. Способность железа образовывать устойчивые комплексы с природным органическим веществом была обнаружена для различных типов природных вод, в конкурентном ряду комплексообразования с органическими лигандами железо обычно занимает лидирующие позиции [Rose, Waite, 2003; Jin et al., 2011; Lepokurova, Ivanova, 2014; Моисеенко и др., 2012, 2013; Naymushina et al., 2017].

Основной формой миграции фосфора является HPO₄²⁻, что соответствует pH исследуемых вод [Крайнов и др., 2012]. Азот распределяется между формами NH₃⁰, NH₄⁺, NO₂⁻, NO₃⁻. В болотных водах увеличивается содержание окисленных форм. Однако ввиду того, что на миграцию азота сильное влияние оказывают микробиологические процессы и окислительно-восстановительные условия, распределение форм по результатам моделирования не соответствует аналитически определенным концентрациям. Существенная роль микробиологических процессов при миграции азота показана в работе [Soldatova et al., 2021].

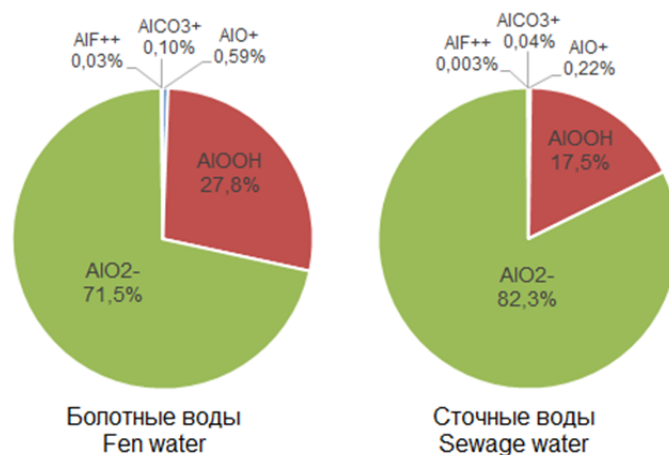


Рис. 2. Формы нахождения алюминия в исследуемых водах

Fig. 2. Forms of aluminum in the waters under study

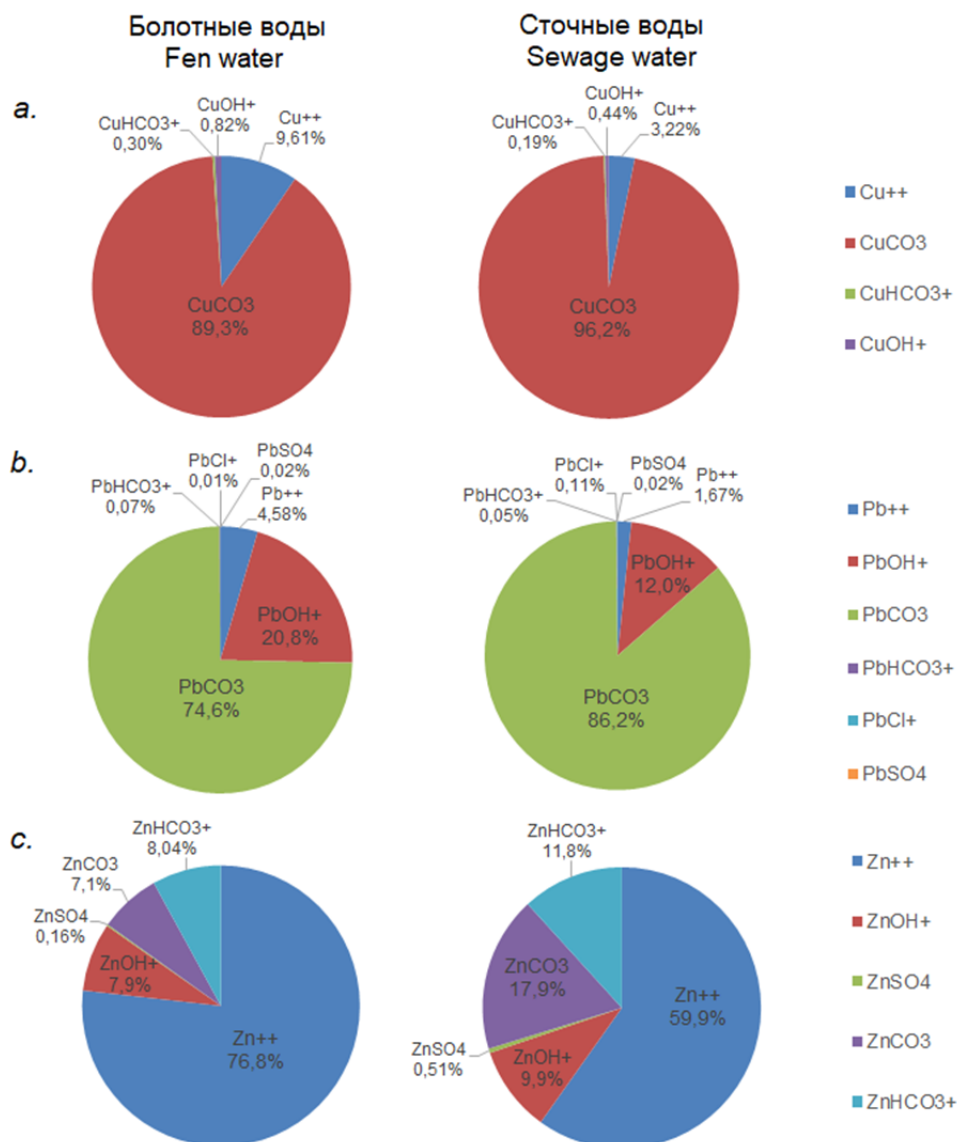


Рис. 3. Формы нахождения тяжелых металлов в исследуемых водах

Fig. 3. Forms of heavy metals in the waters under study

С микробиологическим составом воды участка Обского болота и его особенностями можно ознакомиться в работе [Иванова и др., 2020]. Однако исключить азот из состава модели не представляется возможным, поскольку аммонийный азот играет существенную роль в балансе катионов и анионов исследуемых вод.

Формы осаждения химических элементов. Ввиду более высокой общей минерализации сточных вод из них потенциально может осаждаться бо́льшая масса вторичных минералов, чем из болотной воды,

что подтверждают результаты моделирования. По соотношению масс, из болотной воды осаждается почти в 2 раза меньше вторичных минералов, чем из сточных вод (табл. 3).

Из заданного при создании модели набора вторичных минералов в пределах фонового участка Обского болота из воды потенциально осаждаются кальцит и гетит (табл. 3). Доля каолинита и апатита в составе вторичного гидрогенного комплекса Обского болота не превышает 0,5 %.

Таблица 3

Вторичные гидрогенные образования, осаждающиеся из изучаемых вод

Table 3

Secondary minerals precipitated from the waters under study

Минерал	Фоновый участок Обского болота		Сточные воды	
	моль	%	моль	%
Апатит	5,57E-07	0,10	9,94E-05	10,6
Кальцит	5,14E-04	96,7	7,94E-04	84,6
Гетит	1,53E-05	2,88	4,33E-05	4,62
Каолинит	1,78E-06	0,33	1,52E-06	0,16
Сумма	0,000532		0,000938	

Из сточных вод, согласно результатам моделирования, осаждаются кальцит, апатит и гетит. В незначительном количестве присутствует каолинит. При этом следует отметить, что доля апатита в составе вторичного гидрогенного комплекса сточных вод на два порядка больше по сравнению с природными водами Обского болота при незначительном уменьшении доли кальцита и увеличении доли гетита. В массовом соотношении из сточных вод потенциально может высидаться в 2,8 раз больше гетита, в 1,5 раза больше кальцита и почти в 180 раз больше апатита, чем из вод фонового участка Обского болота. Каолинит осаждается приблизительно в равном количестве.

Результаты моделирования смешения болотных и сточных вод. При моделировании смешения болотных и сточных вод происходило последовательное добавление сточных вод к фиксированному объему болотной воды. Согласно формуле (2), на первом шаге моделирования соотношение болотной воды к сточной составляло 1/0,1, на последнем шаге ($i = 150$) оно равнялось 1/15. Стабилизация состава происходила на 140-м шаге моделирования: при соотношении болотная/сточная вода 1/14 pH составляла 7,2, а ионная сила раствора 0,018 (табл. 4), эти значения максимально приближены к аналогичным в сточных водах. Далее параметры практически не изменялись, поэтому результаты приведены вплоть до 140-го шага моделирования. По соотношению комплексов получившаяся смесь практически идентична составу сточных вод (табл. 2, рис. 2, 3).

По мере увеличения в составе смеси доли сточных вод наблюдается значительный рост содержания хлорид- и сульфат-иона, а также комплексов

металлов с этими лигандами по сравнению с болотными водами фонового участка Обского болота (табл. 4). Та же тенденция характерна и для всех комплексов калия и натрия.

Рост содержаний карбонатных и гидрокарбонатных комплексов не столь значителен. Он наблюдается для всех компонентов, кроме кальция, что, очевидно, связано с осаждением карбоната кальция, которое наблюдалось как в сточных, так и в болотных водах (табл. 3). Следует отметить, что при этом содержание карбонат-иона в смеси ощутимо растет, что связано с ростом pH смеси при увеличении доли сточных вод в ней. Однако доля карбонат-иона в карбонатной системе смеси остается весьма низкой. Растет также содержание комплекса кальция с ГК в связи со значительной концентрацией ГК в сточных водах.

Для Fe характерно снижение содержания простых ионов, что, вероятно, связано с увеличением содержания ФК, которые связывают его в комплекс $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fu}^-$. Для концентрации простых ионов Cu, Pb и Zn сначала характерен незначительный рост (до шага моделирования 11, 6, 19 соответственно), связанный с поступлением дополнительных концентраций со сточными водами, далее этот рост нивелируется увеличением pH и перераспределением тяжелых металлов между другими формами миграции.

Содержание комплексов алюминия и фтора в смеси падает с каждым шагом моделирования, что связано с пониженными концентрациями этих компонентов в сточных водах, а для алюминия, видимо, и с осаждением из раствора каолинита (поэтому его содержания в смеси уменьшаются намного значительнее, чем содержание F⁻). При этом содержание кремния продолжает

расти, хотя рост и замедляется приблизительно с 15-го шага моделирования. Та же тенденция характерна для фосфора, который накапливается в смеси при увеличении доли сточных вод, несмотря на осаждения апатита.

Таблица 4

Отношение содержания компонента в смеси болотных и сточных вод к его исходному содержанию в водах фонового участка Обского болота ($K_{[Mix]/[FW]}$) и параметры смеси

Table 4

The ratio of the component content in the mixture of fen and sewage waters to its initial content in the fen water ($K_{[Mix]/[FW]}$) and characteristics of the mixture

Компонент	Шаг моделирования <i>i</i>						Компонент	Шаг моделирования <i>i</i>					
	1	5	10	50	100	140		1	5	10	50	100	140
	K_{[Mix]/[FW]}							K_{[Mix]/[FW]}					
H ⁺	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,6	MgSO ₄ ⁰	1,4	2,4	3,1	4,5	4,8	4,9
OH ⁻	1,0	1,2	1,3	1,6	1,7	1,7	MgCO ₃ ⁰	1,1	1,6	2,0	3,1	3,5	3,6
Al ³⁺	0,8	0,5	0,3	0,1	0,1	0,1	MgHCO ₃ ⁺	1,1	1,4	1,6	2,1	2,2	2,2
AlOH ²⁺	0,8	0,5	0,4	0,2	0,2	0,1	NH ₄ ⁺	90,5	329,1	492,9	819,7	893,8	917,9
AlO ⁺	0,8	0,5	0,4	0,3	0,2	0,2	NH ₃ ⁰	92,6	368,8	600,8	1232,1	1417,8	1482,5
AlOOH ⁰	0,9	0,6	0,5	0,4	0,4	0,4	NO ₂ ⁻	1,1	1,4	1,5	1,9	1,9	2,0
AlO ₂ ⁻	0,9	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	NO ₃ ⁻	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
AlF ²⁺	0,8	0,4	0,2	0,1	0,1	0,1	Na ⁺	2,7	7,3	10,5	16,8	18,2	18,7
AlCO ₃ ⁺	0,9	0,6	0,5	0,3	0,3	0,3	NaSO ₄ ⁻	3,8	17,2	31,2	69,7	80,2	83,8
CO ₃ ²⁻	1,1	1,6	2,0	3,3	3,7	3,8	NaCO ₃ ⁻	3,0	11,0	19,6	49,1	59,0	62,6
HCO ₃ ⁻	1,1	1,3	1,5	1,9	2,0	2,1	NaHCO ₃ ⁰	2,9	9,6	15,4	30,6	34,7	36,1
CO ₂	1,1	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	PO ₄ ³⁻	1,2	2,1	3,1	6,9	8,2	8,7
Ca ²⁺	0,9	0,7	0,6	0,4	0,3	0,3	HPO ₄ ²⁻	1,2	1,8	2,3	3,8	4,2	4,3
CaCl ⁺	4,1	9,2	10,9	11,4	11,2	11,1	Pb ²⁺	1,0	1,1	1,1	1,0	0,9	0,9
CaSO ₄	1,2	1,6	1,6	1,4	1,4	1,3	PbOH ⁺	1,1	1,2	1,3	1,4	1,4	1,4
CaHCO ₃ ⁺	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,6	PbCl ⁺	4,7	14,5	20,3	28,1	29,1	29,4
CaHu ⁺	2,7	7,4	10,6	17,0	18,4	18,9	PbSO ₄ ⁰	1,4	2,4	3,0	3,5	3,5	3,6
Cl ⁻	4,5	13,9	20,4	33,3	36,3	37,2	PbCO ₃ ⁰	1,2	1,6	1,9	2,5	2,6	2,7
Cu ²⁺	1,1	1,3	1,3	1,3	1,2	1,2	PbHCO ₃ ⁺	1,1	1,4	1,5	1,6	1,6	1,6
CuOH ⁺	1,1	1,4	1,6	1,8	1,8	1,8	SO ₄ ²⁻	1,4	2,5	3,2	4,7	5,1	5,2
CuCO ₃ ⁰	1,2	1,9	2,3	3,3	3,5	3,5	HSiO ₃ ⁻	1,2	1,9	2,5	4,1	4,6	4,8
CuHCO ₃ ⁺	1,2	1,7	1,9	2,2	2,2	2,2	SiO ₂ ⁰	1,2	1,6	1,9	2,6	2,7	2,8
F ⁻	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8	Zn ²⁺	1,0	1,0	1,1	1,1	1,0	1,0
Fe ²⁺	2,0	2,1	1,9	1,5	1,4	1,3	ZnOH ⁺	1,0	1,1	1,2	1,5	1,6	1,6
Fe ³⁺	1,0	0,8	0,6	0,4	0,3	0,3	ZnSO ₄ ⁰	1,4	2,3	2,9	3,9	4,1	4,1
Fe(OH) ₃ ⁰	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	ZnCO ₃ ⁰	1,1	1,5	1,8	2,7	3,0	3,1
Fe(OH) ₂ Fu ⁻	1,1	1,3	1,4	1,7	1,7	1,8	ZnHCO ₃ ⁺	1,1	1,3	1,5	1,8	1,9	1,9
K ⁺	2,1	5,1	7,2	11,2	12,2	12,5	Параметры смеси						
KSO ₄ ⁻	2,9	11,9	21,3	46,6	53,4	55,7	<i>I</i>	0,010	0,012	0,014	0,017	0,018	0,018
KHCO ₃ ⁰	2,3	6,7	10,5	20,4	23,1	24,0	pH	6,98	7,03	7,06	7,16	7,19	7,20
Mg ²⁺	1,0	1,1	1,1	1,2	1,2	1,2	[FW]/[SW]	1/0,1	1/0,5	1/1	1/5	1/10	1/14
MgCl ⁺	4,6	14,4	21,4	35,8	39,1	40,2							

Примечание. I – ионная сила водного раствора. [FW]/[SW] – соотношение болотной [FW] и сточной [SW] воды в смеси [Mix] на i -м шаге моделирования (рассчитано согласно формуле (2)).

Note. I – ionic strength of water solution. [FW]/[SW] – the ratio of fen water [FW] to sewage water [SW] in the mixture [Mix] at the i^{th} step of modeling (calculated according to formula (2)).

Содержания азота также растут. Однако распределение его по формам миграции вызывает сомнения. Как уже было сказано выше, в модели учитываются только физико-химические превращения, в то время как большое влияние на миграцию и трансформацию азота оказывает микробиологическая активность [Soldatova et al., 2021]. Также аммоний, который является преобладающей формой в сточных водах, может сорбироваться глинистыми минералами, в частности осаждающимся из раствора каолинитом, по механизму ионно-обменной сорбции

[Boatman, Murray, 1982; Taylor et al., 1993]. Однако несмотря на указанные ограничения моделирования, очевидно, что концентрации соединений азота в смеси будут увеличиваться в связи с большим объемом их поступления со сточными водами и отсутствием собственных гидрогенных минералов азота.

Что касается вторичного минералообразования, то из смеси в различных количествах продолжают выпадать кальцит, апатит, гетит и каолинит (табл. 5). На первом шаге моделирования при соотношении болотная/сточная вода в смеси равном 1/0,1 происходит

накопление апатита. Его масса увеличивается в почти в 19 раз по сравнению с болотными водами фонового участка. Массы кальцита, гетита и каолинита увеличиваются незначительно. Далее масса апатита продолжает стремительно расти при добавлении большего объема сточных вод, значительно увеличивается также масса осаждающегося из смеси гетита. Масса каолини-

та при добавлении новых порций сточных вод увеличивается не так значительно. Таким образом к 140-у шагу моделирования, когда соотношение [FW]/[SW] составляет 1/14, масса осаждающегося апатита в 2 519 раз превышает аналогичное значение для болотных вод фонового участка, масса кальцита – в 24, гетита – в 41, каолинита – в 13 раз больше.

Таблица 5

Вторичные гидрогенные образования, осаждающиеся из смеси болотных и сточных вод, моль

Table 5

Secondary minerals precipitated from the mixture of fen and sewage waters, mol

Минерал	Шаг моделирования <i>i</i>							
	1	2	5	8	10	50	100	140
Апатит	1,05E-05	2,04E-05	5,03E-05	8,01E-05	1,00E-04	0,000498	0,000995	0,00140
Кальцит	0,00065	0,00078	0,00113	0,00144	0,00163	0,00499	0,00900	0,01227
Гетит	1,96E-05	2,40E-05	3,70E-05	5,00E-05	5,87E-05	0,00023	0,00045	0,00063
Каолинит	1,93E-06	2,08E-06	2,54E-06	2,99E-06	3,30E-06	9,38E-06	1,70E-05	2,32E-05
Сумма	0,00069	0,00082	0,00122	0,00157	0,00179	0,00573	0,01046	0,01432

Сравнение результатов моделирования смешения с натурными наблюдениями, представленными в [Савичев и др., 2013], на основе значений pH и концентраций Cu, Zn и Pb (поскольку эти элементы не образуют собственных минералов в изучаемой природной системе) показывает, что состав воды в точке опробования, расположенной на расстоянии 220 м от сброса сточных вод, соответствует соотношению болотная/сточная вода порядка 5/1, масса осаждающегося апатита (2-й шаг моделирования в табл. 5) в этом случае увеличивается почти в 37 раз по сравнению с болотными водами. Для точки в 110 м от сброса соотношение болотная/сточная вода составляет уже порядка 1,25/1. Масса осаждающегося апатита (8-й шаг моделирования в табл. 5) при таком соотношении болотной и сточной воды в 143 раза больше, чем аналогичное значение для фонового участка Обского болота, кальцита и гетита – приблизительно в 3 раза больше. При этом следует учитывать, что часть микрокомпонентов в природных условиях будет сорбирована образующимися вторичными минералами, что не учитывается в модели. Таким образом, эти значения соотношения болотная/сточная вода могут быть несколько ниже.

Заключение

Различия форм нахождения химических элементов в болотных и сточных водах обусловлены, главным образом, некоторым повышением pH сточных вод относительно вод фонового участка Обского болота. Они выражаются в уменьшении доли гид-

роксокомплексов и свободных ионов металлов при повышении доли карбонатных комплексов в сточных водах. Также в сточных водах незначительно увеличивается доля сульфатных и хлоридных комплексов, что связано с повышенными концентрациями этих загрязнителей. Однако хлорид- и сульфат-иона преимущественно остаются в растворе в виде анионов, не связанных с катионами металлов. Сродство с органическими кислотами среди изученных металлов демонстрируют кальций и железо. При этом фульвокислоты связывают в изучаемых условиях почти все железо. Это в равной степени характерно как для природных вод, так и для сточных, где повышение концентрации железа компенсируется повышением содержания фульвокислот.

Смешение стоков и болотных вод оказывает существенное влияние на накопление вторичных минералов, в особенности апатита, содержание которого значительно растет при добавлении сточных вод к болотным. Масса осаждающихся вторичных гидрогенных образований также увеличивается.

Следует отдельно отметить ограничения проведенного моделирования. Так, например, не учитываются процессы сорбции, которые особенно важны для простых положительно заряженных ионов металлов (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} и т.п.) и NH_4^+ , поскольку они могут сорбироваться образующимися из воды вторичными минералами. Распределение соединений азота по формам миграции не соответствует наблюдаемому в болотных водах фонового участка ввиду необходимости учитывать микробиологическую активность.

Список источников

Иванова И.С., Савичев О.Г., Солдатов Е.А., Наливайко Н.Г., Корнеев Д.С., Гусева Н.В., Смирнова Н.А. Условия трансформации коммунально-бытовых сточных вод в болотных экосистемах (на примере Обского болота, Западная Сибирь) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2020. Т. 331, № 3. С. 39–51

- Коньшев А.А., Сидкина Е.С., Солдатова Е.А., Догадкин Д.Н., Громяк И.Н. Особенности поведения химических элементов в системе вода-порода района разрабатываемого карьера бутового камня в Питкярантском рудном районе (Карелия) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2021. Т. 332, № 3. С. 7–19.
- Крайнов С.Р., Шваров Ю.В., Гричук Д.В. и др. Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии. М.: Недра, 1988. 254 с.
- Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швеи В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. М.: ЦентрЛитНефтеГаз, 2012. 672 с.
- Левшина С.И. Роль гумусовых кислот в миграции металлов в речных водах Приамурья // Водные Ресурсы. 2015. Т. 42, № 6. С. 635–646.
- Моисеенко Т.И., Дину М.И., Гашкина Н.А., Кремлева Т.А. Формы нахождения металлов в природных водах и их комплексобразование с гумусовым веществом // Доклады Российской академии наук. География. 2012. Т. 442, № 5. С. 691–695.
- Моисеенко Т.И., Дину М.И., Гашкина Н.А., Кремлева Т.А. Формы нахождения металлов в природных водах в зависимости от их химического состава // Водные ресурсы. 2013. Т. 40, № 4. С. 375–385.
- Савичев О.Г., Гусева Н.В., Куприянов Е.А., Скороходова А.А., Ахмед-оглы К.В. Химический состав вод Обского болота (Западная Сибирь) и его пространственные изменения под влиянием сбросов загрязняющих веществ // Известия Томского политехнического университета. 2013. Т. 323, № 1. С. 168–172.
- Савичев О.Г., Рудмин М.А., Мазуров А.К., Наливайко Н.Г., Сергиенко В.И., Семилетов И.П. Минералогическо-геохимические особенности торфяной залежи эвтрофного Обского болота в условиях антропогенной нагрузки (Западная Сибирь) // Доклады Российской академии наук. Науки о Земле. 2020. Т. 492, № 1. С. 39–42.
- Шваров Ю.В. NCh: Новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, предоставляемые Windows // Геохимия. 2008. Т. 46, № 8. С. 898–903.
- Boatman C.D., Murray J.W. Modeling exchangeable NH_4^+ adsorption in marine sediments: Process and controls of adsorption // Limnology and Oceanography. 1982. V. 27 (1). P. 99–110.
- Gensemer R.W., Playle R.C. The bioavailability and toxicity of aluminum in aquatic environments // Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 1999. V. 29, Is. 4. P. 315–450.
- Jin P.K., She J.J., Liu L., Wang X.C. Characterization of Al-humic complexation at typical pH // Xi'an Jianzhu Keji Daxue Xuebao (Journal of Xi'an University of Architecture and Technology). 2011. V. 43 (2). P. 215–219.
- Lepokurova O.E., Ivanova I.S. Geochemistry of iron in organogenic water of Western Siberia, Russia // Procedia Earth and Planetary Science. 2014. V. 10. P. 297–302.
- Naymushina O., Kolpakova M., Gaskova O. Chemical speciation of heavy metals in peat bog, Kokchetav mountain group, north Kazakhstan // International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM. 2017. V. 17 (31). P. 113–120.
- Rose A.L., Waite T.D. Kinetics of iron complexation by dissolved natural organic matter in coastal waters // Marine Chemistry. 2003. V. 84 (1–2). P. 85–103.
- Schipper A.M., Zeefat R., Tanneberger F., Van Zuidam J.P., Hahne W., Schep S.A., Loos S., Bleuten W., Joosten H., Lapshina E.D., Wassen M.J. Vegetation characteristics and eco-hydrological processes in a pristine mire in the Ob River valley (Western Siberia) // Plant Ecology. 2007. V. 193 (1). P. 131–145.
- Soldatova E., Dong Y., Li J., Liu Y., Zan J., Boeckx P., Sun Z. Nitrogen transformation and pathways in the shallow groundwater–soil system within agricultural landscapes // Environmental Geochemistry and Health. 2021. V. 43 (1). P. 441–459.
- Soldatova E., Sidkina E., Sun Z. Thermodynamic modeling of aqueous migration of chemical elements in irrigation water // E3S Web of Conferences. 2020. V. 222. 05022.
- Taylor R.W., Shuford J.W., Mamo M. Ammonium fixation by soil and pure clay minerals // Communications in Soil Science and Plant Analysis. 1993. V. 24 (11–12). P. 1115–1126.

References

- Ivanova I.S., Savichev O.G., Soldatova E.A., Nalivayko N.G., Korneev D.S., Guseva N.V., Smirnova N.A. Conditions of transformation of municipal wastewater in bog ecosystems (on the example of Obskoe bog, Western Siberia) // Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering. 2020. V. 331 (3). pp. 39–51. In Russian
- Konyshov A.A., Sidkina E.S., Soldatova E.A., Dogadkin D.N., Gromyak I.N. Features of chemical element behavior in the water-rock system of the rubble stone quarry in the Pitkäranta district (Karelia) // Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering. 2021. V. 332 (3). pp. 7–19. In Russian
- Krainov S.R., Shvarov Yu.V., Grichuk D.V. et al. *Metody geokhimitskogo modelirovaniya i prognozirovaniya v gidrogeologii* [Methods of geochemical modeling and forecasting in hydrogeology]. Moscow: Nedra, 1988. 254 p. In Russian
- Krainov S.R., Ryzhenko B.N., Shvets V.M. *Geokhimiya podzemnykh vod. Teoreticheskiye, prikladnyye i ekologicheskiye aspekty* [Geochemistry of ground waters. Theoretical, applied and environmental aspects]. Moscow: CentrLitNefteGas, 2012. 672 p. In Russian
- Levshina S.I. The role of humic acids in migration of metals in river water in Amur region // Water Resources. 2015. V. 42 (6). pp. 810–820.
- Moiseenko T.I., Dinu M.I., Gashkina N.A., Kremleva T.A. Metal speciation in natural waters and metal complexing with humic matter // Doklady Earth Sciences. 2012. V. 442 (2). pp. 267–271.
- Moiseenko T.I., Dinu M.I., Gashkina N.A., Kremleva T.A. Occurrence forms of metals in natural waters depending on water chemistry // Water Resources. 2013. V. 40 (4). pp. 407–416.
- Savichev O.G., Guseva N.V., Kupriyanov E.A., Skorokhodova A.A., Akhmed-ogly K.V. *Khimicheskiy sostav vod Obskogo bolota (Zapadnaya Sibir') i ego prostranstvennyye izmeneniya pod vliyaniem sbrosov zagryaznyayushchikh veshchestv* [Chemical composition of the Obskoye fen water (Western Siberia) and its spatial changes under the pollutants discharge] // Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. 2013. V. 323 (1). pp. 168–172. In Russian
- Savichev O.G., Rudmin M.A., Mazurov A.K., Nalivaiko N.G., Sergienko V.I., Semiletov I.P. Mineralogical and geochemical features of peat deposit of eutrophic the Obskoye fen in anthropogenic conditions (the Western Siberia) // Doklady Earth Sciences. 2020. V. 492 (1). pp. 320–322.

- Shvarov Y.V. HCh: New potentialities for the thermodynamic simulation of geochemical systems offered by Windows // *Geochemistry International*. 2008. V. 46 (8). pp. 834–839.
- Boatman C.D., Murray J.W. Modeling exchangeable NH_4^{+} adsorption in marine sediments: Process and controls of adsorption // *Limnology and Oceanography*. 1982. V. 27 (1). pp. 99–110.
- Gensemer R.W., Playle R.C. The bioavailability and toxicity of aluminum in aquatic environments. In: *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 1999. (V. 29. Is. 4. pp. 315–450). CRC Press LLC.
- Jin P.K., She J.J., Liu L., Wang X.C. Characterization of Al-humic complexation at typical pH // *Xi'an Jianzhu Keji Daxue Xuebao* (Journal of Xi'an University of Architecture and Technology). 2011. V. 43 (2). pp. 215–219.
- Lepokurova O.E., Ivanova, I.S. Geochemistry of iron in organogenic water of Western Siberia, Russia // *Procedia Earth and Planetary Science*. 2014. V. 10. pp. 297–302.
- Naymushina O., Kolpakova M., Gaskova O. Chemical speciation of heavy metals in peat bog, Kokchetav mountain group, north Kazakhstan // *International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM*. 2017. V. 17 (31). pp. 113–120.
- Rose A.L., Waite T.D. Kinetics of iron complexation by dissolved natural organic matter in coastal waters // *Marine Chemistry*. 2003. V. 84 (1–2). pp. 85–103.
- Schipper A.M., Zeefat R., Tanneberger F., Van Zuidam J.P., Hahne W., Schep S.A., Loos S., Bleuten W., Joosten H., Lapshina E.D., Wassen M.J. Vegetation characteristics and eco-hydrological processes in a pristine mire in the Ob River valley (Western Siberia) // *Plant Ecology*. 2007. V. 193 (1). pp. 131–145.
- Soldatova E., Dong Y., Li J., Liu Y., Zan J., Boeckx P., Sun Z. Nitrogen transformation and pathways in the shallow groundwater–soil system within agricultural landscapes // *Environmental Geochemistry and Health*. 2021. V. 43 (1). pp. 441–459.
- Soldatova E., Sidkina E., Sun Z. Thermodynamic modeling of aqueous migration of chemical elements in irrigation water // *E3S Web of Conferences*. 2020. V. 222. 05022.
- Taylor R.W., Shuford J.W., Mamo M. Ammonium fixation by soil and pure clay minerals // *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 1993. V. 24 (11–12). pp. 1115–1126.

Информация об авторах:

Солдатова Е.А., кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, лаборатория моделирования гидрогеохимических и гидротермальных процессов, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, Москва, Россия; старший научный сотрудник, центр изотопной биогеохимии, Институт экологической и сельскохозяйственной биологии (Х-БИО), Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия.
E-mail: 2a61@mail.ru

Сидкина Е.С., кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, руководитель лаборатории моделирования гидрогеохимических и гидротермальных процессов, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, Москва, Россия.
E-mail: sidkinaes@yandex.ru

Савичев О.Г., доктор географических наук, профессор, отделение геологии, Инженерная школа природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия.
E-mail: osavichev@mail.ru

Вклад авторов:

Солдатова Е.А. – концептуализация модели, сбор термодинамических данных, подготовка таблиц и графического материала, написание манускрипта.

Сидкина Е.С. – концептуализация и создание модели, проведение численного моделирования, написание и проверка манускрипта.

Савичев О.Г. – сбор и обработка исходных геохимических данных, утверждение манускрипта.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Soldatova E.A., Cand. Sci. (Geol.-Miner.), Senior Researcher, Lab of Modeling Hydrogeochemical Processes, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; Senior Researcher, Center for Isotope Biogeochemistry, Institute of Environmental and Agricultural Biology (X-BIO), University of Tyumen, Tyumen, Russia.
E-mail: 2a61@mail.ru

Sidkina E.S., Cand. Sci. (Geol.-Miner.), Leading Researcher, Lab Head, Lab of Modeling Hydrogeochemical Processes, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.
E-mail: sidkinaes@yandex.ru

Savichev O.G., D. Sci. (Geography), Professor, Department for Geology, School of Earth Sciences and Engineering, National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia.
E-mail: osavichev@mail.ru

Contribution of the authors:

Soldatova E.A. – conceptualisation of the model, thermodynamic data collecting, preparation of tables and figures, original manuscript writing.

Sidkina E.S. – conceptualisation and development of the model, numerical modeling, manuscript writing and verification.

Savichev O.G. – collecting and processing of initial geochemical data, manuscript validation.

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 18.02.2021; одобрена после рецензирования 25.05.2021; принята к публикации 18.03.2022.

The article was submitted 18.02.2021; approved after reviewing 25.05.2021; accepted for publication 18.03.2022