

**Экспериментальное исследование и термодинамическое
моделирование миграции тяжелых металлов в системе «вода - донные
отложения» в зоне антропогенного воздействия**

Соколова Олеся Владимировна

Введение

Глава 1. Возможности и ограничения прогнозных моделей взаимодействий в системе «вода – порода» в условиях антропогенного загрязнения природных вод.

Глава 2. Характеристика объекта исследования.

Глава 3. Методика проводимых исследований.

Глава 4. Оценка загрязнения поверхностных вод и донных отложений исследуемых водотоков.

Глава 5. Термодинамическая модель, описывающая распределение металлов в системе «порозовая вода - твердая фаза донных отложений».

Глава 6. Верификация результатов термодинамического моделирования распределения тяжелых металлов в системе «порозовый раствор - твердая фаза донных отложений».

Глава 7. Комбинированная равновесно-динамическая модель распространения загрязнений в р. Ичке.

Публикации по теме диссертации. Специальность 25.00.09 - геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых. Научный руководитель: доктор геологоминералогических наук, профессор Гричук Дмитрий Владимирович.

Введение

Актуальность работы. Увеличение антропогенной нагрузки на окружающую среду может привести к необратимым изменениям ее экологического состояния. Изучение последствий химического загрязнения активно проводится в течение последних десятилетий во многих странах. В нашей стране эколого-геохимические исследования были начаты в 80-х годах

Ю.Е.Саетом и развиты в работах А.И.Перельмана, М.А.Глазовской, Н.С.Касимова, Е.П.Янина и др. За прошедшие годы накоплен большой фактический материал по экологической геохимии. Однако в настоящее время возможности получения принципиально новых результатов путем эмпирического обобщения в значительной степени исчерпаны. Необходимо расширение теоретической базы эколого-геохимических исследований, в первую очередь, за счет привлечения методов физико-химического анализа,

моделирования и прогноза, созданных в смежных областях геохимии. Исследование закономерностей перераспределения тяжелых металлов (ТМ) между водой и донными отложениями в системах, испытывающих антропогенную нагрузку, представляет большой интерес, поскольку при этом может происходить как самоочищение вод, так и их вторичное загрязнение. Термодинамическое моделирование гетерогенных взаимодействий в системе «вода – донные отложения» может обеспечить большую достоверность эколого-геохимических прогнозов. Применение термодинамического моделирования к исследованию природных процессов требует разработки методов моделирования. В геохимии природных вод широко используются термодинамические расчеты состояний элементов в водных растворах (Линник, Набиванец, 1986; Мур и Рамамурти, 1987 и др.), а также расчеты термодинамических равновесий "порода-вода" в системах, содержащих минералы постоянного состава (Крайнов, Рыженко, 2004 и др.). В то же время число работ по моделированию с учетом сорбционных взаимодействий весьма ограничено. Из последних работ выделяются исследования А. Н. Дунаевой, С. А. Пивоварова, E. Tipping, S. Lofts. С другой стороны, созданы исчерпывающие теоретические разработки описания сорбционных равновесий на различных природных сорбентах (Кокотов, Спозито, Volt, Веницианов), которые из-за своей сложности пока не нашли практического применения при термодинамическом моделировании систем «порода – вода». В качестве объектов исследования в работе были выбраны мелкие реки Национального парка (НП) «Лосиный остров» расположенного на северо-востоке г. Москвы. Наибольший интерес для моделирования представляла река Ичка, испытывающая мощное автотранспортное загрязнение от Московской кольцевой автодороги (МКАД), пересекающей ее водосборный бассейн. С полотна МКАД в реку поступают ТМ и соли – компоненты противогололедных препаратов. До настоящего времени отсутствуют данные о влиянии различных типов противогололедных реагентов на поведение ТМ в водоемах.

Цель работы – разработка методики термодинамического моделирования миграции тяжелых металлов в системе «вода - донные отложения» при воздействии антропогенных факторов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Оценка состояния водных объектов (мелких рек НП Лосиный остров) посредством мониторинговых наблюдений за химическим составом поверхностных вод и донных отложений, определения динамики изменения во

времени, пространственного распределения загрязняющих веществ и форм нахождения ТМ в донных осадках.

2. Разработка методики термодинамического моделирования для расчета равновесного распределения тяжелых металлов между водным раствором и сорбирующими фазами донных осадков.

3. Исследование методом термодинамического моделирования реакции системы «порочая вода – твердая фаза донных отложений» на основные ожидаемые антропогенные воздействия.

4. Разработка равновеснодинамической модели, описывающей миграцию тяжелых металлов при взаимодействии речной воды с донными отложениями и получение прогнозных оценок возможной миграционной подвижности металлов при антропогенных воздействиях.

5. Верификация результатов теоретического моделирования по данным природных наблюдений и лабораторных экспериментов с осадками.

Научная новизна работы: Предложена новая расчетная методика термодинамического моделирования, позволяющая на основе эмпирической информации по формам нахождения ТМ в осадках рассчитывать межфазовые распределения металлов в системе «раствор – донные отложения». С помощью построенной модели исследована реакция системы на антропогенные воздействия различного характера (увеличение поступления ТМ, изменение минерализации воды при транспортном загрязнении и т.д.). Разработана комбинированная равновесно-динамическая модель, основанная на принципе проточного ступенчатого реактора, позволяющая прогнозировать распространение загрязнения Zn, Pb и Cu в малой реке. Получены новые данные по динамике загрязнения рек НП «Лосиный остров». Впервые проведено изучение форм нахождения Fe, Zn, Cu и Pb в твердой фазе донных отложений и взвешях. Впервые изучены макрокомпонентный и микрокомпонентный составы порочых растворов осадков. Практическая значимость работы заключается в возможности использовать предложенные методики моделирования для прогноза распространения загрязнений ТМ в водоемах, подвергающихся интенсивному антропогенному воздействию.

Фактический материал. Основой диссертации является синтез комплексных эколого-геохимических исследований водных объектов (на примере НП «Лосиный остров»), экспериментальных исследований по определению растворенных и сорбированных форм ТМ в осадках и термодинамического моделирования. Диссертационная работа опирается на результаты мониторинга донных отложений и речных вод в период с 2001 по 2006 г.г., проводившегося при непосредственном участии автора. За

указанный период автором были отобраны и проанализированы 70 проб донных отложений, 83 гидрохимические пробы. В выборочных образцах отложений были отжаты поровые воды, определены формы нахождения Zn, Cu, Pb, Fe (100 вытяжек), содержание органического вещества, гранулометрический и общий химический состав. В работе использованы также данные, полученные кафедрой геохимии МГУ в 1998-2000 г.г. Автором разработана термодинамическая модель и выполнены расчеты распределения ТМ в речной воде и донных отложениях. Для верификации термодинамической модели автором выполнены эксперименты по взаимодействию речной воды с осадками (78 опытов).

Основные защищаемые положения:

1. В зоне влияния МКАД загрязнение противогололедными реагентами привело к изменению природного состава воды р. Ичка и формированию резко выраженной неоднородности анионного состава (переход из гидрокарбонатного типа в хлоридный и обратно) речной и поровой воды на небольшой и однородной в ландшафтном отношении территории.

2. В донных отложениях всех водотоков основная доля Zn, Cu и Pb находится в остаточной, труднодоступной форме. Из форм, способных к трансформации в донных отложениях, для Zn и Pb преобладают сорбированные на гидроксидах Fe, а для Cu - сорбированные на органическом веществе. В зоне техногенного загрязнения доля подвижных форм возрастает.

3. Разработана методика термодинамического моделирования, позволяющая описывать равновесное распределение макрокомпонентов (Ca, Mg, Na и K) и тяжелых металлов (Zn, Cu и Pb) между природными водами, содержащими комплексообразователи (в т.ч. - гуминовые и фульвокислоты), и твердыми фазами, включающими 3 сорбента – глинистые минералы, органическое вещество и гидроксиды железа. Методика верифицирована по результатам лабораторных опытов с речными осадками различного состава.

4. С помощью этой методики исследована реакция системы на антропогенные воздействия – загрязнение речной воды противогололедными препаратами на основе NaCl и CaCl₂. Показано, что применение реагентов, содержащих CaCl₂, интенсифицирует процесс десорбции Zn из донных отложений в поровый раствор.

5. Разработана комбинированная равновесно-динамическая модель, основанная на принципе проточного ступенчатого реактора, позволяющая прогнозировать распространение загрязнения Zn, Pb и Cu в системе «речная вода – донные отложения». Модель согласуется с природным прототипом по ряду подвижности ТМ, протяженности и контрастности аномалий металлов в

осадках. Показано, что поступление противогололедных реагентов, содержащих CaCl_2 приводит к увеличению протяженности и снижению контрастности аномалий ТМ в осадках.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, 7 глав и заключения, изложенных на 167 страниц машинописного текста, содержит 40 таблиц, 44 рисунка, приложение (23 таблицы, 6 рисунков) и список литературы из 137 наименований. Публикации и апробация работы. Результаты исследований докладывались на VI и VII Международных конференциях «Новые идеи в науках о Земле» (Москва, 2003, 2005), на VIII Межвузовской молодежной научной конференции «Школа экологической геологии и рационального недропользования» (Санкт-Петербург, 2007, первая премия). По теме диссертации опубликовано 14 научных работ и 1 статья сдана в печать. Автор участвовала в выполнении 2 грантов РФФИ и гранта программы поддержки ведущих научных школ.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю профессору Д. В. Гричуку и с. н. с. Т. В. Шестаковой за внимание, ценные советы и помощь при выполнении работы, Ю. Н. Николаеву – за помощь в проведении полевых работ, предоставленные результаты снеговых съемок по территории НП «Лосиный остров» и консультации, Ю. В. Шварову за предоставленную возможность пользоваться пакетом программ NCh for Windows (v.4.1) и ценные консультации, И. П. Родионовой, А. В. Орловой, Н. Ф. Пчелинцевой и Р. А. Митояну – за помощь при выполнении анализов, К. А. Пестовой и Т. Н. Лубковой – за плодотворную совместную работу, А. В. Аплеталину и Е. Ю. Охалпкиной – за содействие при оформлении работы.