

УДК 550.40

О.А. Липатникова¹, Д.В. Гричук²**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭВТРОФИКАЦИИ НА ПОВЕДЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ НА ПРИМЕРЕ ИВАНЬКОВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА³**

Построена термодинамическая модель поведения тяжелых металлов в донных отложениях при их эвтрофикации. Результаты показывают, что высвобождение тяжелых металлов из восстановляющегося железистого сорбента сопровождается сорбцией на глинистом и органическом сорбентах. Этот процесс осложняется конкурентными отношениями тяжелых металлов с ионами кальция, а образование в осадках карбонатного цемента приводит к дополнительной сорбции. В итоге прогнозируемые концентрации большинства микроэлементов—тяжелых металлов в поровом растворе восстановленных донных отложений не превышают ПДК.

Ключевые слова: тяжелые металлы, термодинамическое моделирование, донные отложения, эвтрофикация.

Thermodynamic model of heavy metals behavior in eutrophicated bottom sediments is developed. Results show that heavy metals releasing from reduced ferrous sorbent is accompanied with sorption on clay and organic sorbents. This process becomes complicated because of competitive relations between heavy metals and calcium ions; carbonate cement formation in sediments leads to additional sorption. As a result, predicted concentrations of the majority of microelements—heavy metals don't exceed maximum concentration limit in interstitial water of reduced bottom sediments.

Key words: heavy metals, thermodynamic modeling, bottom sediments, eutrophication.

Введение. Эвтрофикация — естественный процесс, который обычно вызван избыточным поступлением в водоем биогенных компонентов, что приводит к бурному развитию растительности (в первую очередь фитопланктона, а также водорослей-обитателей) в поверхностном слое воды. Отмершие организмы опускаются на дно водоема, где происходит их разложение. В результате в верхнем слое донных отложений развиваются восстановительные процессы, направленные на установление равновесия между окисленными минеральными компонентами и органическим веществом. Это, в частности, может сопровождаться активной ремобилизацией тяжелых металлов (ТМ) из твердой фазы донных отложений сначала в поровый раствор, а затем и в придонные воды [Янин, 2002; Chen et al., 1996]. Антропогенные воздействия ведут к усилению эвтрофикации.

Несмотря на то что о содержании и формах нахождения ТМ в осадках пресноводных водоемов накоплена обширная информация [Линник, Наби-ванец, 1986; Манихин, Никаноров, 2001], особенности поведения ТМ в восстановленных отложениях изучены до сих пор фрагментарно [Calmano et al., 1993; Янин, 2002; Eggleton, Thomas, 2004]. Следует отметить, что перенос результатов, полученных для

морских осадков, на пресноводные — невозможен, так как в морских восстановленных осадках проявлена сульфат-редукция, которая в пресноводных отложениях подавлена.

Цель работы — изучение поведения ТМ в донных отложениях в процессе эвтрофикации пресноводного водоема с использованием методов термодинамического моделирования.

Объект исследования. В качестве объекта моделирования выбрано Иваньковское водохранилище на Волге, которое является одним из основных источников водоснабжения Москвы, что предъявляет особые требования к качеству воды в нем.

Донные отложения Иваньковского водохранилища разделяются на первичные трансформированные грунты (почвы, затопленные при создании водохранилища, разбухшие, заболоченные) и вторичные грунты (отложения, накопившиеся в процессе существования водохранилища). Последние представлены песком, илистым песком, илом песчанистым серым, илом серым, илом переходным, илом торфянистым, отложениями из макрофитов [Буторин, 1975].

Среди общих закономерностей формирования и распределения донных отложений в Иваньковском водохранилище можно выделить следующие [Бреховских и др., 2006]:

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, аспирантка, e-mail: OlyaL@yandex.ru

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, профессор, e-mail: Grichuk@geol.msu.ru

³ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-05-00865).

Таблица 1

Миналы сорбентов — твердых растворов

	Mg	Na	K	Fe	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	Cd
Mc	MgMc ₂	Na ₂ Mc ₂	K ₂ Mc ₂	FeMc ₂	MnMc ₂	CoMc ₂	NiMc ₂	CuMc ₂	ZnMc ₂	PbMc ₂	CdMc ₂
Fh	MgFh	Na ₂ Fh	K ₂ Fh	—	MnFh	CoFh	NiFh	CuFh	ZnFh	PbFh	CdFh
Om	MgOm	Na ₂ Om	K ₂ Om	FeOm	MnOm	CoOm	NiOm	CuOm	ZnOm	PbOm	CdOm

— на преобладающей части дна водохранилища (85–95%) наблюдается процесс илонакопления;

— илы переходные, илы торфянистые и отложения из макрофитов формируются в основном в заливах, образовавшихся при затоплении устьевых участков притоков;

— илы серые и илы песчанистые серые формируются в основном на глубоководных участках водохранилища в результате процессов взмучивания и трансседиментации мелкодисперсной части грунтообразующего материала.

Донные отложения могут участвовать как в самоочищении вод, так и служить источником их вторичного загрязнения. В последние годы вследствие усиления антропогенной нагрузки происходит интенсивное зарастание заливов и прибрежных участков водохранилища [Казмирук и др., 2004], что негативно отражается на общем эколого-геохимическом состоянии водоема.

Исходная информация и методика исследований.

В работе использованы материалы геохимического опробования донных отложений, выполненного на Ивановском водохранилище летом 2009 г. в составе совместной экспедиции с сотрудниками Института водных проблем РАН. Всего отобрано 13 проб. В ходе исследований определяли влажность осадков, содержание органического вещества, pH осадка, а также формы нахождения металлов в донных отложениях по методике Тессье [Tessier et al., 1979] с аналитическим окончанием методом ИСП-МС. Из осадка выделены поровые воды и выполнен их анализ на макро- и микрокомпонентный состав. Описание методики анализа, состава осадков и поровой воды приведено в [Липатникова, Гричук, 2011].

Систему поровая вода—донные отложения рассматривали при термодинамическом моделировании как многокомпонентную гетерогенную систему, включающую водный раствор, индивидуальные твердые фазы и фазы-сорбенты переменного состава: глинистые минералы (Mc), гидроксиды железа (Fh) и органическое вещество (Om). В сумме моделируемая система включала 22 независимых компонента — 17 химических элементов (H, O, Ca, Mg, Na, K, S, Cl, Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Pb, Co, Cd) и 5 квази-элементов: гуминовую кислоту (Hu), фульвокислоту (Fu) и фазы-сорбенты (Mc, Fh и Om), из которых Mc и Om были представлены как 12-компонентный, а Fh — как 11-компонентный идеальные твердые растворы. Списки миналов этих растворов приведены в

табл. 1. Набор растворенных частиц в расчетах включал 120 простых ионов и комплексов, среди которых 100 неорганических и 20 органических комплексов. Источником термодинамических данных в работе служила база данных UNITERM (кафедра геохимии МГУ), дополненная данными для органических комплексов металлов.

Подробное описание методики моделирования, включая способ расчета кажущихся приращений свободной энергии Гиббса $\Delta g^\circ(T)$ для катионных форм сорбентов, и их численные значения приведены в работах [Методы геохимического моделирования..., 1988; Борисов, Шваров, 1992; Соколова и др. 2006; Липатникова, Гричук, 2011]. Вкратце он сводится к тому, что по результатам анализа селективных вытяжек из твердой фазы донных отложений и отжатых поровых вод вычисляли значения коэффициента селективности ТМ относительно кальция для основных сорбированных форм. По этим коэффициентам вычисляли кажущиеся приращения свободной энергии Гиббса $\Delta g^\circ(T)$ для сорбированных форм, которые затем использовали при моделировании. За точку отсчета кажущихся Δg° принимали $\Delta g^\circ(T)_{CaX} \equiv 0$. Использованные в статье кажущиеся энергии рассчитаны как усредненные величины по данным исследования 13 проб песчано-глинистых отложений Ивановского водохранилища. В работе [Липатникова, Гричук, 2011] показано, что эти величины обеспечивают хорошее воспроизведение в модели реального распределения сорбированных форм рассматриваемых в данной работе элементов с погрешностью, не превышающей 10% для всех миналов сорбированных форм, за исключением MnFh, CuFh, PbOm, где эта погрешность достигает 22–33%. Все расчеты выполнены для условий $T = 25^\circ\text{C}$, общее давление $P_{\text{общ}} = 1$ атм.

Валовый состав систем задавали по результатам химических анализов поровой воды и донных отложений Ивановского водохранилища. Для задания состава системы поровая вода—донные отложения по Ca, Mg, Na, K, Mn, Zn, Cu, Ni, Pb, Co, Cd использована сумма концентраций металлов в поровой воде и извлеченных из осадков вытяжками ацетатно-аммонийным буфером, гидроксиламином и 30%-ным раствором H_2O_2 в пересчете на 1 л порового раствора в соответствии с влажностью осадка. Для Fe взята сумма концентраций в поровой воде и извлеченных вытяжками ацетатно-аммонийным буфером и 30%-ным раствором H_2O_2 . Концентрацию органических ионов оценивали по величине $C_{\text{орг}}$ в поровой воде

по методике, приведенной в [Методы геохимического моделирования..., 1988], с учетом средних молекулярных масс по [Кириухин, Швец, 1976] (для гуминовых кислот 40 000, для фульвокислот 1500). Полученные величины концентрации составили для гумат-иона $(0,8 \div 8) \cdot 10^{-8}$ моль/л, для фульват-иона — $(0,7 \div 2) \cdot 10^{-5}$ моль/л. Емкость глинистого сорбента (Mc) рассчитана по данным аммонийно-ацетатной вытяжки, емкость железистого (Fh) и органического (Om) сорбентов рассчитывали по данным гидроксиламинной и перекисной вытяжек соответственно.

Расчеты равновесного состава гетерогенной системы выполняли с помощью пакета программ термодинамического моделирования NCh v.4.3 [Шваров, 1999, 2008].

Концептуальная модель изменения донных осадков при эвтрофикации. При эвтрофикации водоема происходит окисление органики, восстановление и растворение гидроксидов железа⁴. Изменения в донных отложениях при эвтрофикации можно представить в виде следующей схемы:



Таким образом, для имитации восстановления гидроксидов Fe мы последовательно уменьшали количество задаваемого сорбента Fh и увеличивали количество гидрокарбонат- и фульват-ионов в системе. Увеличение содержания HCO_3^- при уменьшении Fh было задано по условию сохранения электронейтральности системы. Прирост содержаний Fe^{2+} и Fe^{3+} в восстановленных осадках был оценен по характерным уровням Fe и растворенного органического углерода в поровых водах сильновосстановленных осадков (0,1 ммоль/кг порового раствора). Вкладом гуминовых кислот в этом случае пренебрегали. Расчет проводили для 10 шагов, на каждом из которых из системы удаляли 10% от исходного количества Fh с соответствующим приращением HCO_3^- , Fe^{2+} и Fe^{3+} , причем связанные на этом сорбенте катионы оставались в системе и могли участвовать в сорбции на других фазах либо накапливаться в поровом растворе.

Вследствие того что процесс эвтрофикации мало изучен и фактической информации о параметрах его протекания недостаточно, модель была построена в четырех вариантах: система, открытая по CO_2 и закрытая по CO_2 ; а также аналогичные системы с учетом дополнительного подкисления за счет образования органических кислот.

Результаты моделирования. Модель 1 (M1): система открыта по CO_2 . Растворение железистого сорбента привело к увеличению концентрации в поровом растворе всех изучаемых элементов — металлов, но в различной степени (рис. 1). Концентрация кальция

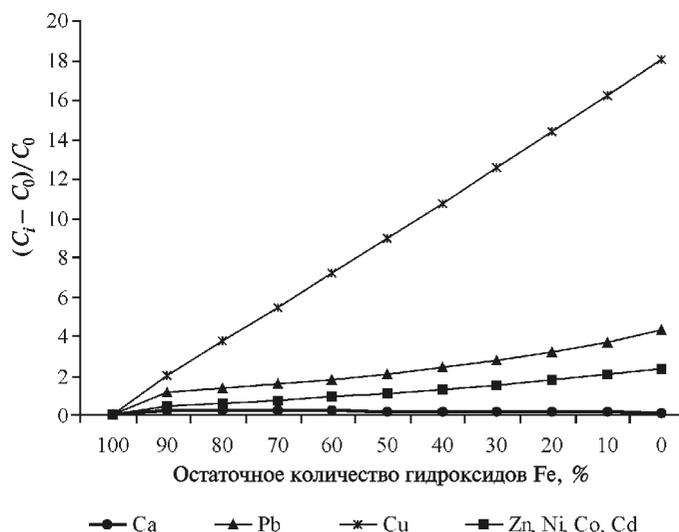


Рис. 1. Изменение концентрации тяжелых металлов и кальция по мере восстановления и растворения гидроксидов Fe (для модели M1).

C_0 — аналитически определенная концентрация элементов в исходном поровом растворе; C_i — концентрация элементов в поровом растворе на i -м шаге моделирования

в поровом растворе в первый момент увеличивается, а затем постепенно начинает уменьшаться. Содержание остальных макрокомпоненты увеличилось менее чем в 2 раза. Значения концентрации Zn, Ni, Cd и Co увеличиваются в среднем⁵ в 3 раза, а Pb — в 5 раз. И лишь концентрация Cu в поровом растворе возрастает в среднем в 18 раз. Отметим, что в момент, когда концентрация Ca начинает уменьшаться, интенсивность увеличения концентраций всех остальных элементов, за исключением меди, также уменьшается.

В твердой фазе образуется кальцит. Это происходит за счет увеличения в растворе концентрации гидрокарбонат-иона, который связывает кальций в кальцит. Избыток HCO_3^- уходит из системы в виде CO_2 , в итоге pH раствора увеличивается в среднем на 0,1.

Модель 2 (M2): система закрыта по CO_2 . Эта модель отличается от предыдущей тем, что CO_2 не может уйти из системы, в результате чего в растворе накапливается гидрокарбонат-ион и происходит легкое подкисление (pH понижается на 0,7–1,2). При этом кальцит продолжает выпадать, хотя и в меньшем количестве, чем в модели 1. Концентрация микроэлементов в поровом растворе меняется следующим образом: Zn и Ni возрастает примерно в 7 раз, Cd и Co увеличивается почти в 10 раз, а Pb, как и в предыдущем варианте модели, в 5 раз. По-прежнему максимальное увеличение содержания (в среднем в 20 раз) наблюдается для меди. Изменчивость содержания микроэлементов несколько больше, чем в модели 1.

⁴ При эвтрофикации происходит также восстановление и растворение гидроксидов марганца, но поскольку содержание марганца в гидроксидной фракции пренебрежимо мало по сравнению с содержанием железа, этим в дальнейшем пренебрегали.

⁵ Здесь и далее речь идет об увеличении концентраций элементов в поровом растворе в среднем для 13 изученных проб донных отложений.

Следующие два варианта модели построены для случая, когда в процессе эвтрофикации в осадке происходит дополнительное подкисление за счет образования органических кислот, которое препятствует выпадению кальцита.

Модель 3 (М3): система открыта по CO_2 , происходит подкисление за счет образования органических кислот. Кальцит в этом случае не образуется, весь кальций остается в растворе, а возможный возникающий избыток гидрокарбонат-иона уходит из системы в виде CO_2 , рН раствора понижается в среднем на 0,3. В таком варианте модели концентрация кальция и магния в растворе увеличивается в среднем в 16 раз, Na и K — в 2,5 раза. Увеличение содержания микроэлементов идет следующим образом: Pb в 7 раз, Cu в 20 раз, Zn и Ni в 23 раза, Cd в 27 раз и Co в 37 раз. Значительный рост содержания микроэлементов по сравнению с моделью 1 получен для Zn, Ni, Cd и Co, значения их концентрации увеличиваются почти на порядок.

Модель 4 (М4): система закрыта по CO_2 , происходит подкисление за счет образования органических кислот. В этом варианте модели не только кальций, но и ион HCO_3^- в полном объеме остаются в поровом растворе, в результате чего рН раствора снижается на 0,8–1,5. При этом значения концентрации кальция и магния увеличиваются в среднем в 19 раз, Na и K — в 2,8 раза. Содержание микроэлементов увеличивается следующим образом: Pb в 7 раз, Cu в 21 раз, Zn и Ni в 20 раз, Cd и Co в 32 и 35 раз соответственно. По результатам модель 4 похожа на модель 3.

Обсуждение результатов моделирования. Если бы все микроэлементы, сорбированные на гидроксидах Fe, вышли в раствор, то значения их концентрации возросли бы при эвтрофикации в сотни, а иногда и в тысячи раз, но этого не случилось ни в одном из рассмотренных вариантов. Чтобы понять процессы, происходящие в системе, рассмотрим, как перерас-

пределяются элементы, освободившиеся при растворении железистого сорбента в каждой из предложенных моделей, между оставшимися фазами системы поровая вода—донные отложения (табл. 2).

В моделях М1 и М2 за счет увеличения в растворе концентрации гидрокарбонат-иона происходит связывание кальция и вывод его из раствора в виде кальцита с образованием в осадках карбонатного цемента. При этом связь Ca с ионом CO_3^{2-} оказывается крепче, чем с глинистым сорбентом и органическим веществом, в результате чего в кальцит переходит не только весь Ca, связанный с гидроксидами Fe, но и часть Ca, сорбированного на глинистых минералах и органическом веществе, освобождая при этом места на сорбентах. Именно на эти свободные места начинают сорбироваться микроэлементы, освободившиеся с гидроксидов Fe (конкурирующая сорбция), в результате чего снижается интенсивность роста их концентрации в поровом растворе. В моделях М3 и М4 (табл. 2) места на глинистом и органическом сорбентах освобождаются в результате перехода в раствор части магния, сорбированного на них. Элементы перераспределяются между глинистым и органическим сорбентами в соответствии с тем, какая форма нахождения для них предпочтительнее. Исключение составляет лишь медь, которая не только вся остается в растворе, но иногда даже смывается с других сорбентов.

На рис. 2 представлены графики увеличения концентраций микроэлементов (Zn, Ni, Cu и Pb) в поровом растворе по мере растворения гидроксидов Fe для всех вышерассмотренных вариантов модели. Графики для Cd и Co аналогичны графику для Zn и Ni, за исключением того, что их концентрации увеличиваются в большее число раз.

Чтобы понять, что определяет характер роста концентраций микроэлементов в поровом растворе, рассмотрим, какие формы нахождения в растворе

Таблица 2

Перераспределение элементов (в %) между оставшимися фазами системы после полного растворения гидроксидного сорбента

Элемент	Освободилось с Fh	Осело на Mc				Осело на Om				Перешло в раствор			
		M1	M2	M3	M4	M1	M2	M3	M4	M1	M2	M3	M4
Ca	100	-36,2	-24,6	-2,3	-2,5	-3,5	-2,4	-0,1	-0,1	5,0	32,0	102,4	102,6
Mg	100	70,9	41,8	-13,5	-13,1	15,9	9,0	-4,8	-4,8	13,2	49,2	118,3	117,9
Na	100	69,9	29,1	-32,1	-28,9	7,3	0,8	-8,1	-7,4	22,8	70,1	140,2	136,3
K	100	77,7	52,4	10,4	13,0	9,4	6,7	3,3	3,9	12,9	40,9	86,3	83,1
Zn	100	76,8	74,9	69,9	70,1	22,0	22,6	23,5	23,6	1,2	2,5	6,6	6,3
Ni	100	17,9	16,6	13,7	13,9	80,0	79,5	76,3	77,0	2,1	3,9	10,0	9,1
Co	100	31,9	30,5	27,5	27,6	68,0	69,2	71,6	71,6	0,1	0,3	0,9	0,8
Cd	100	84,2	82,7	79,4	79,2	15,3	15,8	16,8	16,8	0,5	1,5	3,8	4,0
Cu	100	11,6	7,6	0,0	0,1	-3,0	-2,5	2,2	1,1	91,4	94,9	97,8	98,9
Pb	100	50,9	49,2	45,6	45,8	48,8	50,6	54,0	54,0	0,3	0,2	0,4	0,2

Примечание. Минус в приведенных значениях показывает, что элемент не осаждается на сорбентах Mc и Om, а переходит с них в раствор. В моделях М1 и М2 сумма кальция, осевшего на сорбентах Mc и Om и перешедшего в поровый раствор, не равна 100%, так как значительная часть Ca ушла в кальцит, образовавшийся в осадке.

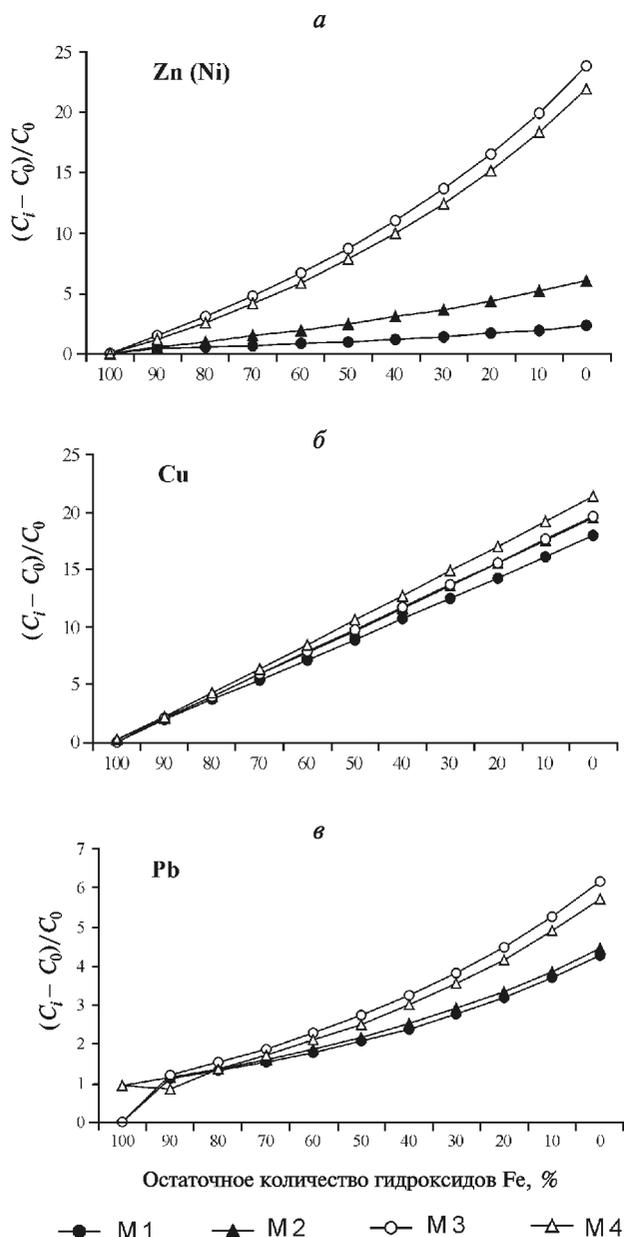


Рис. 2. Кривые роста концентрации тяжелых металлов (а — Zn и Ni, б — Cu, в — Pb) в поровом растворе донных отложений для различных моделей при восстановлении и растворении гидроксидов Fe

для них доминируют и как они меняются в процессе растворения гидроксидов Fe (рис. 3). Для Zn, Ni, Co и Cd выявлен однотипный вид кривых роста концентраций в поровом растворе в результате эвтрофикации (рис. 2, а), так как они имеют одинаковую преобладающую форму нахождения в растворе — свободные ионы (рис. 3, а). Максимальное увеличение наблюдается в моделях М3 и М4, в которых идет подкисление в результате образования органических кислот, что препятствует выпадению кальцита; кальций остается на сорбентах, а микроэлементы вступают в конкурентную борьбу с магнием за места на сорбентах.

Для меди доминирующая форма нахождения — фульватные комплексы (рис. 3, б). Связь ионов меди

с фульватами значительно сильнее, чем с фазами-сорбентами в донных отложениях, в результате чего медь, освободившаяся с гидроксидов Fe, может не только удерживаться в растворе, но и в ряде случаев переходить в раствор с других сорбентов. В итоге во всех четырех вариантах модели концентрация меди в растворе возрастает одинаково (рис. 2, б).

Преобладающая форма нахождения свинца — карбонатный комплекс (рис. 3, в), в результате чего в моделях М1 и М2, где выпадает кальцит, т.е. в растворе, достигается насыщение по карбонату кальция, его концентрация увеличивается одинаково. В моделях М3 и М4 концентрация свинца увеличивается в большее число раз, так как подкисление, препятствующее выпадению кальцита, удерживает в растворе не только катионы Ca, но и карбонат-ион, что усиливает комплексообразование свинца (рис. 2, в).

В табл. 3 приведены прогнозные значения концентрации элементов в поровом растворе донных отложений при полной эвтрофикации, т.е. исчезновении гидроксидов Fe. Концентрации Ca и Mg, прогнозируемые в моделях М3 и М4, далеки от тех, которые встречаются в поровой воде реальных донных отложений. Из этого следует, что условия моделей М3 и М4 не реализуются в природе, а более реалистичны модели М1 и М2, в которых предусмотрен вывод

Таблица 3

Катионный состав поровых вод после растворения гидроксидов Fe и Mn для различных вариантов модели (М1—М4)

Элемент	M1	M2	M3	M4	ПДК [СанПиН 2.1.4.1074-01]
	Макрокомпоненты, мг/л				
Ca	$\frac{50+100}{74}$	$\frac{165+580}{290}$	$\frac{360+4730}{1270}$	$\frac{360+4740}{1270}$	140
Mg	$\frac{21+46}{30}$	$\frac{45+190}{100}$	$\frac{86+1020}{315}$	$\frac{86+1010}{310}$	85
Na+K	$\frac{11+31}{16}$	$\frac{16+61}{28}$	$\frac{24+162}{54}$	$\frac{23+156}{51}$	200
Микрокомпоненты, мг/л					
Fe	$\frac{0,1+12,6}{3,0}$	$\frac{0,3+33,7}{8,0}$	$\frac{2+110}{28}$	$\frac{1,5+100}{26}$	0,3
Cu	$\frac{0,1+1,0}{0,3}$	$\frac{0,1+1,0}{0,3}$	$\frac{0,1+1,1}{0,4}$	$\frac{0,1+1,0}{0,4}$	1,0
Zn	$\frac{0,2+1,5}{0,5}$	$\frac{0,5+2,6}{1,2}$	$\frac{1,2+6,0}{3,3}$	$\frac{1,2+6,0}{3,2}$	5,0
Микрокомпоненты, мкг/л					
Pb	$\frac{0,3+22,0}{6,3}$	$\frac{0,3+25,7}{6,6}$	$\frac{0,5+68}{10}$	$\frac{0,5+68}{10}$	30
Ni	$\frac{13,9+46,6}{24,7}$	$\frac{31,5+102}{51,2}$	$\frac{55+400}{165}$	$\frac{53+363}{152}$	100
Co	$\frac{1,1+7,2}{3,2}$	$\frac{2,3+24,4}{9,3}$	$\frac{6+125}{40}$	$\frac{6+115}{36}$	100
Cd	$\frac{0,05+1,00}{0,4}$	$\frac{0,3+3,1}{1,4}$	$\frac{1,3+8,7}{3,9}$	$\frac{1,4+9,4}{4,2}$	1

Примечание. Над чертой — минимальное и максимальное значения, под чертой — среднее значение для 13 изученных проб.

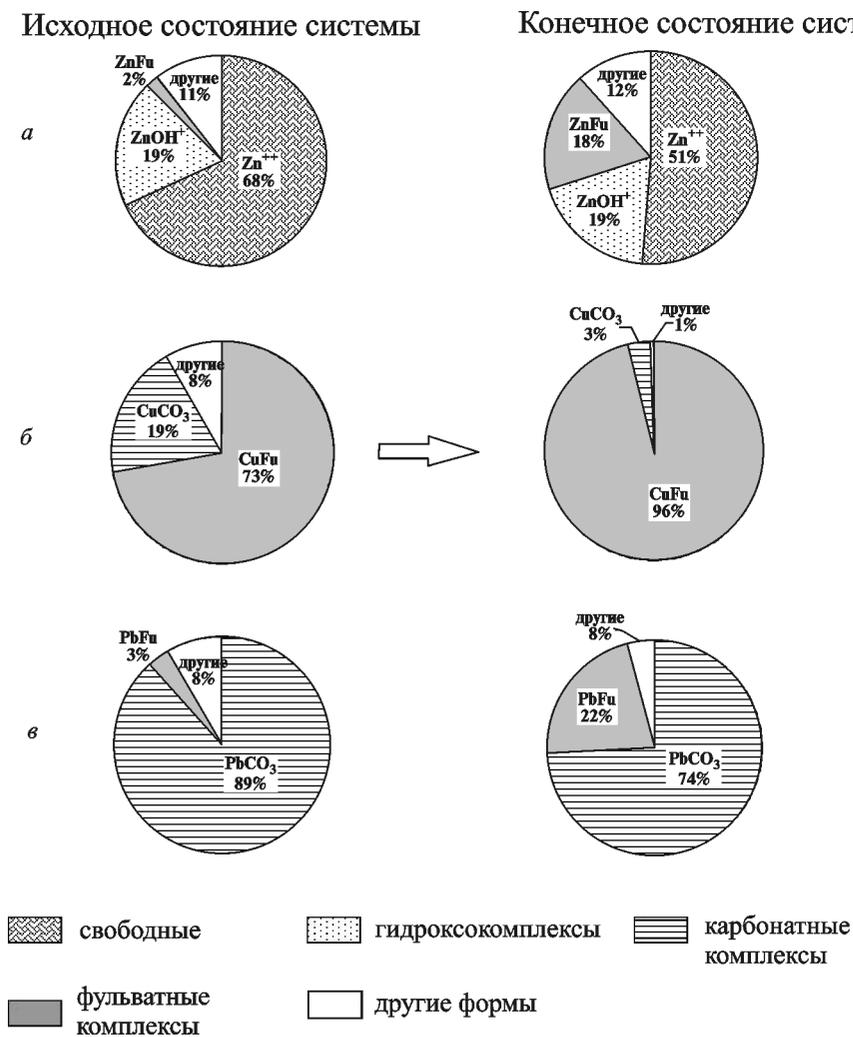


Рис. 3. Изменение форм нахождения тяжелых металлов в поровом растворе при эвтрофикации: *а* — цинк, *б* — медь, *в* — свинец

кальция из системы в виде кальцита и образование в осадках карбонатного цемента.

Для того чтобы ответить на вопрос, насколько опасен процесс эвтрофикации донных отложений в рассматриваемом объекте в отношении загрязнения воды тяжелыми металлами, проведено сравнение значений концентрации микрокомпонентов в модельном поровом растворе при полном восстановлении гидроксидов Fe с предельно допустимыми

концентрациями (ПДК) вредных веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого назначения [СанПиН 2.1.4.1074-01]. По результатам такого сравнения для реалистичных моделей не выявлено превышения ПДК ни для одного из исследуемых микрокомпонентов, за исключением Cd⁶.

Выводы. 1. Выполнено моделирование процесса эвтрофикации в донных отложениях Ивановского водохранилища. Показано, что вследствие конкурентных отношений тяжелых металлов с ионами кальция и магния высвобождение их из восстанавливающегося железистого сорбента сопровождается сорбцией на глинистом и органическом сорбентах.

2. Характер и степень увеличения значений концентрации микроэлементов в поровом растворе зависят от доминирующих форм их нахождения в растворе. Микроэлементы разделяются на три группы: Zn, Ni, Cd и Co (преобладает свободный ион); Pb (преобладает карбонатный комплекс) и Cu (преобладает фульватный комплекс).

3. Сравнение прогнозируемых значений концентрации микрокомпонентов в поровом растворе донных отложений Ивановского водохранилища при полном восстановлении гидроксидов Fe (для реалистичных моделей) с ПДК вредных веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого назначения не показало превышения ПДК ни для одного из исследуемых микроэлементов, кроме Cd.

Авторы выражают благодарность И.Л. Григорьевой (ИВП РАН), Т.В. Шестаковой и С.М. Ильиной (МГУ) за содействие в проведении исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бреховских В.Ф., Казмирук Т.Н., Казмирук В.Д. Донные отложения Ивановского водохранилища. М.: Наука, 2006. 176 с.

Буторин Н.В., Зиминова Н.А., Курдин В.П. Донные отложения Верхневолжских водохранилищ. Л.: Наука, 1975. 159 с.

Казмирук В.Д., Казмирук Т.Н., Бреховских В.Ф. Зарастающие водотоки и водоемы: динамические процессы формирования донных отложений. М.: Наука, 2004. 310 с.

Кирюхин В.К., Швеи В.М. Определение органических веществ в подземных водах. М.: Недра, 1976.

Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеиздат, 1986. 270 с.

Липатникова О.А., Гричук Д.В. Термодинамическое моделирование форм нахождения тяжелых металлов в донных отложениях на примере Ивановского водохранилища // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2011. № 2.

Манихин В.И., Никаноров А.М. Растворенные и подвижные формы тяжелых металлов в донных отложениях пресноводных экосистем. СПб.: Гидрометеиздат, 2001. 182 с.

⁶ Концентрация Fe в поровой воде донных отложений Ивановского водохранилища изначально превышала ПДК, что характерно для рассматриваемого объекта и связано прежде всего со значительной заболоченностью водосбора [Бреховских и др., 2006].

Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии / Под ред. С.Р. Крайнова. М.: Недра, 1988.

СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества» (с изменениями от 7 апреля 2009 г., 25 февраля 2010 г.) // Электронный сборник действующих нормативных документов «Строй-Консультант», версия Регламент.

Соколова О.В., Шестакова Т.В., Гричук Д.В., Шваров Ю.В. Термодинамическое моделирование форм нахождения тяжелых металлов в системе вода—донные отложения при автотранспортном загрязнении // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2006. № 3. С. 36–45.

Шваров Ю.В. Алгоритмизация численного равновесного моделирования динамических геохимических процессов // Геохимия. 1999. № 6. С. 646–652.

Шваров Ю.В. HCh: новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, предоставляемые Windows // Там же. 2008. № 8. С. 898–903.

Янин Е.П. Техногенные речные илы в зоне влияния промышленного города (формирование, состав, геохимические особенности). М., ИМГРЭ, 2002. 100 с.

Calmano W., Hong J., Forstner U. Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential // Wat. Sci. Tech. 1993. Vol. 28, N 8–9. P. 223–235.

Chen W., Tan S.K., Tay J.H. Distribution, fractional composition and release of sediment-bound heavy metals in tropical reservoirs // Water, Air and Soil Pollut. 1996. Vol. 92, N 3–4. P. 155–160.

Eggleton J., Thomas K.V. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events // Environ. Intern. 2004. N 30. P. 973–980.

Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace // Analyt. Chem. 1979. Vol. 51, N 7. P. 844–851.

Поступила в редакцию
28.12.2010