УДК 541.44

И.Л.ХАРХОРДИН
Санкт-Петербургское отделение Института геоэкологии РАН, Россия

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МИГРАЦИИ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В БОЛОТНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

Предложенная модель для описания сорбционных процессов на органическом веществе болотных отложений может быть использована в широком диапазоне значений pH. Тестирование модели выполнено по результатам полевого миграционного эксперимента на месторождении алмазов им. Ломоносова. Выявлена необходимость учета двойной пористости при прогнозе миграции растворенных веществ в болотных отложениях.

The proposed model of cation sorption processes with natural organic matter of peat deposits could be applied in a wide pH range. Model testing was produced on the basis of field migration experiment, which was carried out at Lomonosov Diamond Deposit (Arkhangel'sk Region, Russia). It was shown that taking into account the double porosity is necessary for the correct forecast of transport of dissolved compounds in peat.

Взаимодействие компонентов природных вод и техногенных растворов с гумусовым веществом почв и торфов, а также с растворенными гуминовыми кислотами и фульвокислотами – процесс чрезвычайно сложный и многогранный. С одной стороны, это связано со сложностью природных органических соединений, обусловленной наличием разнообразных функциональных групп [2]; с другой, – при изучении природных органических соединений выделение индивидуальных веществ оказывается практически невозможным, и приходится работать с их сложными смесями.

В мировой практике моделирования взаимодействия металлов с растворенным органическим веществом обычно принимают следующие допущения [1]: 1) металл образует комплексы с функциональной группой органической молекулы только в соотношении 1:1, при этом молекула содержит несколько функциональных групп, но их число остается фиксированным в принятом для моделирования диапазоне pH; 2) для каждого металла в процессе комплексообразования значим только один тип участков; 3) константа равновесия не зависит от положения лиганда в пределах органической молекулы, т.е. стереохимия органической молекулы игнорируется; 4) никаких изменений самих молекул гумусового вещества и числа лигандов, доступных для комплексообразования с металлами в процессе моделирования, не происходит; 5) функциональные группы не взаимодействуют с протонами в исследуемом диапазоне pH; 6) функциональные группы органической молекулы не взаимодействуют между собой. Указанные допущения являются достаточно жесткими, особенно если pH моделируемой геохимической системы изменяется в широких пределах. В этом случае кажущиеся константы равновесия оказываются существенно зависящими от pH раствора.

Основной целью наших расчетов был прогноз возможных изменений химического состава вод в болотном массиве при его использовании в качестве поверхностного поля фильтрации при сбросе карьерных вод. Предполагаемые пределы изменения pH среды составляли несколько единиц (от 5,0 до 8,3), что потребовало отказа от перечисленных допущений и разработки более сложной модели с несколькими типами активных центров. Для расчетов ионно-минеральных и сорбционных равновесий в системе «вода – болотные отложения» использована программа **PHREEQC** [3].

Особо отметим форму выражения констант ионообменных равновесий в програм-

ме PHREEQC: реакции записываются в форме полуреакций

$$nX^- + Me^{n+} = X_nMe,$$

а закон действия масс, соответственно,

$$\hat{E} = \frac{[X_nMe]}{[X^-]^n[Me^{n+}]},$$

где $[X^-]$ – фиктивная активность позиций в обменном комплексе (величина, аналогичная активности электронов при записи окислительно-восстановительных реакций в форме полуреакций); $[Me^{n+}]$ – активность катиона в растворе; $[X_nMe]$ – активность катиона, связанного в обменный комплекс.

Нами была предложена модель ионного обмена с тремя типами обменных позиций для моделирования взаимодействия сточных вод с болотными отложениями. Оценка констант равновесий (табл.1) выполнена на основе опубликованных экспериментальных данных.

Таблица 1

Логарифмы констант ионного обмена для болотных отложений

Катион	Группа		
	сильнокислая	кислая	слабокислая
H^+	1,75	4,48	7,41
Na^+	0,00	0,00	0,00
Ca^{+2}	1,0	2,27	1,7
Mg^{+2}	0,65	1,93	1,3

Для тестирования модели были использованы результаты миграционного эксперимента, проведенного на месторождении алмазов им. Ломоносова. Болотный массив на этом участке относится к болотам олиготрофного типа развития, и его водное питание происходит только за счет выпадающих твердых и жидких атмосферных осадков. В эксперименте была задействована только верхняя, более проницаемая часть разреза болотных отложений. Методика проведения эксперимента состояла в следующем. На площадке, выбранной для проведения эксперимента, был снят слой мха. Далее вблизи борта нагорной канавы в болотные отложения была вбита труба длиной 0,75 м с площадью поперечного сечения 0,031 м^2. Затем со стороны борта нагорной канавы была откопана нижняя часть трубы и оборудована для отбора проб и замера количества профильтровавшегося раствора. В качестве вытесняющего раствора была использована вода из самоизливающей скважины 494, оборудованной на мезенские отложения. Химический состав подземных вод отложений мезенской свиты следующий, мг/л: NH_4^+ 0,4; SO_4^{2-} 600; $Fe_{об}$ 0,3; Ca^{2+} 385; Mg^{2+} 267; HCO_3^- 30,5; Cl^- 5580. При этом pH = 8,0, Eh = 385 мВ.

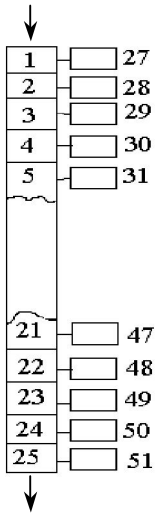


Рис.1. Схема миграционной модели с двойной емкостью

Разработанная модель представляет собой серию из 25 ячеек (рис.1). На нулевом шаге состав раствора в ячейках соответствует составу вод болотных отложений, а состав катионов обменного комплекса рассчитывается исходя из условия равновесия с последним. Заметим, что отношение сорбированных форм к растворенным для различных металлов составляет 10^3-10^4, т.е. тяжелые металлы в естественных условиях находятся в болотных отложениях преимущественно в сорбированном состоянии. Эти результаты хорошо согласуются с данными геохимического опробования торфов.

Для имитации среды с двойной пористостью в модель вводятся дополнительные блоки, имитирующие застойные зоны. Поток компонентов из застойных зон в проточные является линейной функцией градиента концентраций и константы массообмена.

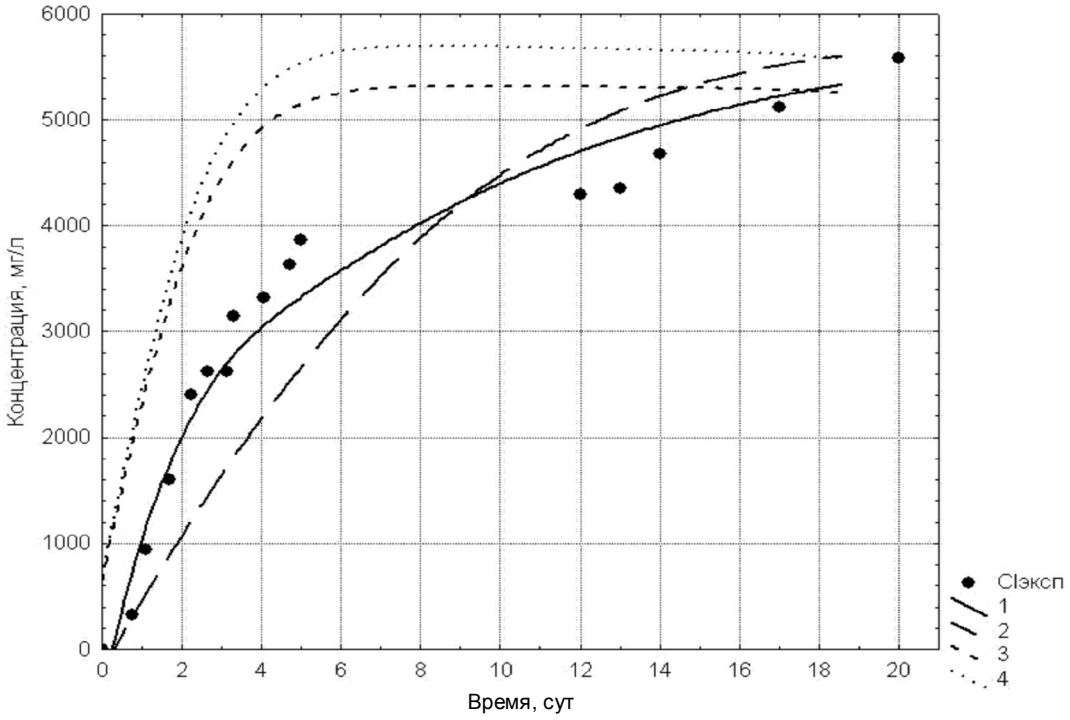


Рис.2. Результаты калибровки миграционной модели

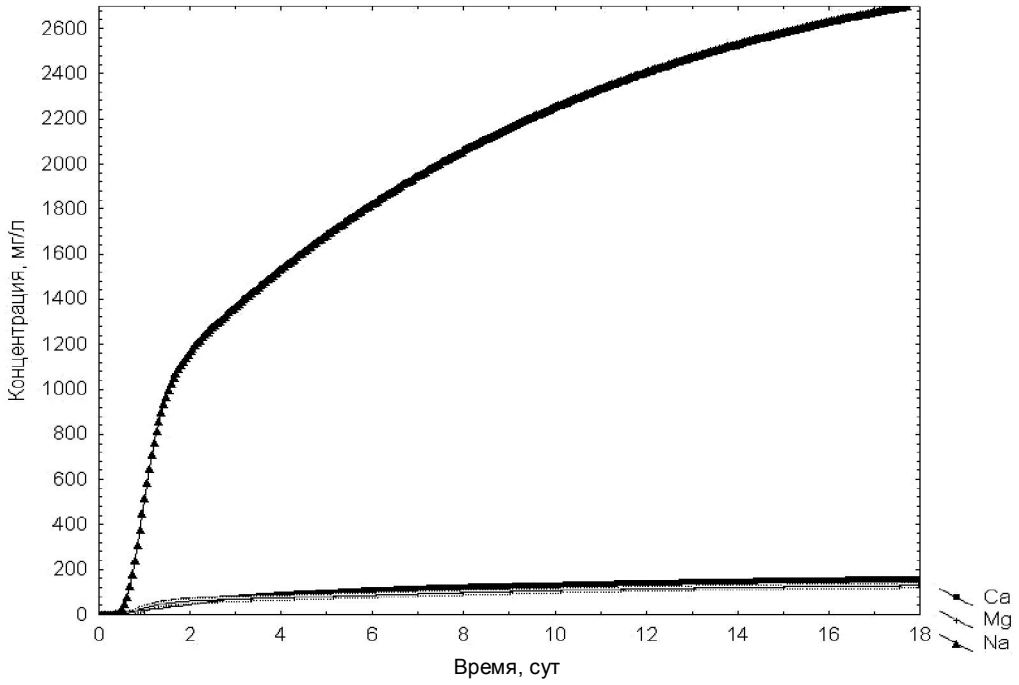


Рис.3. Расчетные концентрации основных катионов

На первом этапе моделировалась миграция хлорида как инертного трассера. Это позволило оценить миграционные параметры системы (рис.2, табл.2). Наилучшее совпадение теоретических и экспериментальных значений получено для варианта 1. Эти параметры были приняты для моделей миграции химически активных компонентов.

Таблица 2

Миграционные параметры численных моделей

Номер варианта	Дисперсивность, м	Параметр массообмена, $сут^{-1}$	Пористость	
			активная	неактивная
1	0,05	0,15	0,16	0,74
2	0,05	0,35	0,16	0,74
3	0,05	0,01	0,16	0,74
4	0,05	–	0,80	0

На следующем этапе разработанная модель была использована для оценки интенсивности ионообменных процессов при вертикальной миграции соленых вод сквозь болотные отложения (рис.3). В данном варианте предполагалось, что только 10 % от общей емкости ионного обмена связано с активной пористостью, что наиболее близко к реальной ситуации. В случае модели с двойной емкостью наблюдается относительно небольшой рост общей жесткости, в то время как в случае гомогенной среды скачок концентраций кальция и магния на переднем фронте продвижения соленых вод может быть очень значительным. Аналогичная картина наблюдается и с десорбцией тяжелых металлов при внедрении соленых вод – этот процесс также резко замедляется за счет медленного водообмена между проточными и застойными зонами.

Таким образом, роль двойной пористости неоднозначна. Ее наличие, с одной стороны, приводит к снижению интенсивности процессов самоочищения, а с другой – сглаживает эффекты, связанные с концентрацией металлов на переднем фронте фильтрующихся растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Hummel W.* Binding models for humic substances // Modelling in Aquatic Chemistry / Eds. I.Grenthe and I.Puigdomenech. 1997. P. 153-207.

2. *Livens F.R.* Chemical reactions of metals with humic material // Environmental Pollution. 1991. 70. P.183-208.

3. *Parkhurst D.L.* User's guide to PHREEQC: a computer program for speciation, reaction-path, advective transport, and inverse geochemical calculation. U.S.G.S. Water Resources Invs. Rept. 95-4227, 1995. 143 p.