

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ МИГРАЦИОННОЙ ПОДВИЖНОСТИ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД И ДОННЫХ ОСАДКОВ

Гришанцева Е.С., Алехин Ю.В., Бычкова Я.В., Червякова П.С.

Московский государственный университет им.М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, г. Москва, Россия, e-mail:SHES99@mail.ru

АННОТАЦИЯ: В работе рассматриваются результаты экспериментального исследования относительной миграционной подвижности микроэлементов при взаимодействии контаминированных поверхностных вод и донных осадков. Для изучения миграционных способностей элементов проводилась серия динамических экспериментов, когда донные осадки в ненарушенном сложении и илистая фракция донных отложений рассматривались как хроматографические адсорбционно-осадительные колонки, через которые фильтровали сопряженные поверхностные воды, как природного состава, так и контаминированные микроэлементами. Получены ряды подвижности микроэлементов в донных осадках и илистой фракции.

1. ВВЕДЕНИЕ

Цель настоящей работы – экспериментальное исследование относительной миграционной подвижности микроэлементов и изучение адсорбционно-десорбционных процессов происходящих при взаимодействии контаминированных поверхностных вод и донных осадков. Исследование сорбционных свойств донных осадков имеет большое практическое значение и весьма актуально для прогнозирования возможности вторичного загрязнения поверхностных вод.

Для изучения процессов происходящих при взаимодействии загрязненных природных вод с донными отложениями и взвесью проводилась серия динамических фильтрационных экспериментов. Методический подход и экспериментальные приемы при проведении этих экспериментов были аналогичны тем, которые используются при хроматографическом разделении на колонках с обработкой результатов методом входных концентрационных кривых, в работах Алехина Ю. В. и соавторов [1, 2, 3].

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследования являлись донные отложения Иваньковского водохранилища из створа Мелково. Иваньковское водохранилище расположено в Тверской области и является одним из главных источников питьевого водоснабжения г.Москвы, поэтому сохранение его экологического состояния является важнейшей стратегической задачей. Отбор проб донных осадков проводили при помощи трубки ГОИН из верхнего слоя 0-10 см в июне 2017 года. Донные осадки створа Мелково представлены суглинком легким мелкопесчаным.

Для исследования относительной подвижности микроэлементов и получения рядов миграционной подвижности элементов в динамических условиях, был поставлен эксперимент с двумя колонками: 1) колонка, заполненная донными осадками в ненарушенном сложении 2) колонка, заполненная, выделенной из донных отложений пылевато-илистой фракцией. Выделение из донных отложений тонкой размерной фракции (<1 мкм) проводилось методом стандартного седиментационного анализа [4]. Через колонки последовательно фильтровали водные растворы различного состава: 1) фильтрат природной воды (створ Мелково), пропущенной через мембранный фильтр с размером пор 0,2 мкм, сопряженной с донными осадками; 2) фильтрат природных вод (створ Мелково), контаминированных повышенными (до 2–2,5 порядков), но равными концентрациями большего набора микроэлементов с последующим анализом рядов подвижности методом концентрационных выходных кривых.

В эксперименте 1 в первой фильтрационной установке на инертных фильтрах-подложках была сформирована мембрана из донных осадков в ненарушенном сложении, а во второй установке – из пылевато-илистой фракции, выделенной из донных осадков створа Мелково; затем через установки пропускалась природная вода, отобранная в том же створе, предварительно отфильтрованная через фильтр марки Владипор типа МФАС-ОС-1 с диаметром пор 0,2 мкм.

В эксперименте 2 в двух фильтрационных установках на инертных фильтрах-подложках были сформированы мембраны из донных осадков и из пылевато-илистой фракции донных осадков створа Мелково, через которую

пропускалась природная вода, отфильтрованная через фильтр с диаметром пор 0,2 мкм и контаминированная полиэлементным стандартом ICP-MS-68B Solution A (High-Purity Standards). Стандарт, содержащий 48 элементов (Al, As, Ba, Be, Bi, B, Cd, Ca, Ce, Cs, Cr, Co, Cu, Dy, Er, Eu, Gd, Ga, Ho, In, Fe, La, Pb, Li, Lu, Mg, Mn, Nd, Ni, P, K, Pr, Re, Rb, Sm, Sc, Se, Na, Sr, Tb, Tl, Th, Tm, U, V, Yb, Y, Zn) был разведен таким образом, что исходная концентрация всех элементов в растворе была одинакова и составляла 75 ± 5 мкг/л.

Оба эксперимента проводились с одним и тем же исходным колоночным материалом (донные осадки, илистая фракция донных отложений), но с различными растворами-фильтрантами до достижения стационарных значений показателей pH в выходящем фильтрате. Отбор фильтратов проводили через 50, 100, 150, 200, 250 мл пропущенного фильтранта в течение всего эксперимента (2 недели). Объемная скорость нисходящей фильтрации поддерживалась постоянной 1 мл/ч, масса материала в колонке составляла 5 гр. Скорость фильтрации и объем материала, помещаемого в колонки, были выбраны с учетом дисперсности образцов для обеспечения сопоставимых масштабов конвективного и диффузионного переноса элементов при хроматографическом разделении [1, 2, 3]. В последовательно отобранных фильтратах и в подаваемых на мембраны с материалом (донные осадки, илистая фракция) растворах проводили потенциометрические измерения (pH) и определяли содержание элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Во время эксперимента определяли: $C_{исх}$ раствора, мкг/л – концентрация элемента в подаваемом исходном растворе; $C_{пробы}$, мкг/л – концентрация элемента в фильтратах; ΔC , мкг/л – изменение концентрации элемента в фильтрате после взаимодействия раствора с донными осадками и взвесью в определенный момент наблюдения ($\Delta C = C_{пробы} - C_{исх}$ раствора). Для характеристики процессов адсорбции-десорбции элементов донными осадками и взвесью из исходных растворов рассчитывали локальные значения коэффициентов взаимодействия (R) по достижении стационарных значений потенциометрических показателей. Результаты расчетов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Значения коэффициентов взаимодействия

Для пылевато-илистой фракции ДО		Для донных отложений	
Be	0.0659	Sr	0.0107
U	0.0104	U	0.0095
Zn	0.0082	V	0.0031
Mn	0.0063	Ni	0.0019
Sr	0.0056	Zn	0.0009
V	0.0055	Ag	0.0007
Ni	0.0034	Cr	0.0004
Ag	0.0010	Eu	0.0003
Ba	0.0008	Zr	0.0002
Li	0.0006	Mn	0.0001
Cr	0.0005	Ti	0.00002
Rb	0.0003	Nd	-0.00002
Zr	0.0003	Ce	-0.00004
Eu	0.0002	La	-0.00004
La	0.00003	Ba	-0.00009
Ce	-0.00001	Rb	-0.0002
Ti	-0.00001	Li	-0.0004
Nd	-0.00003	Pb	-0.0031
Pb	-0.0006	Cu	-0.0105
Cu	-0.0107		

Построены адсорбционно-десорбционные кривые для широкого круга элементов (рис. 1). Значения $R < 0$ говорят о преобладании процессов адсорбции элементов донными осадками и взвесью; $R > 0$ – о процессах десорбции (рис. 1). Для их расчета проводили нормирование ΔC (мкг/л) в фильтратах на содержание каждого элемента в соответствующих донных осадках или илистой фракции донных осадков ($C_{до}$ мкг/кг) с учетом массы материала (донные осадки, взесь) (m , кг) на мембране и объема профильтрованного раствора ($V_{пробы}$, л): $R = \Delta C \cdot V_{пробы} / C_{до} \cdot m$.

В ходе эксперимента первоначальное адсорбционное накопление закономерно сменялось десорбцией каждого микроэлемента в результате ионного обмена на такие макрокомпоненты природных вод, как Ca, Mg, Na. В этом случае предельное стационарное состояние не достигается и для характеристики процессов адсорбции-десорбции необходимо сравнивать интегральные величины задержки адсорбционно-десорбционного процесса [1]. В этом случае значения интегрального коэффициента взаимодействия при процессах ионного обмена во времени закономерно изменяются, при сохранении рядов подвижности. Поэтому для эксперимента с фильтрацией природной воды, контаминированной большим числом элементов,

были рассчитаны значения интегрального коэффициента взаимодействия по формуле $R_{\Sigma}=1-(\Sigma(C_{\text{пробы}} \cdot V_{\text{пробы}})/(C_{\text{исх.раствора}} \cdot V_{\text{пробы}}))$, где $C_{\text{пробы}}$ – концентрация элемента в фильтрате, мкг/л;

$C_{\text{исх.раствора}}$ – концентрация элемента в исходном подаваемом растворе, мкг/л; $V_{\text{пробы}}$ – объем отобранного фильтрата, л.

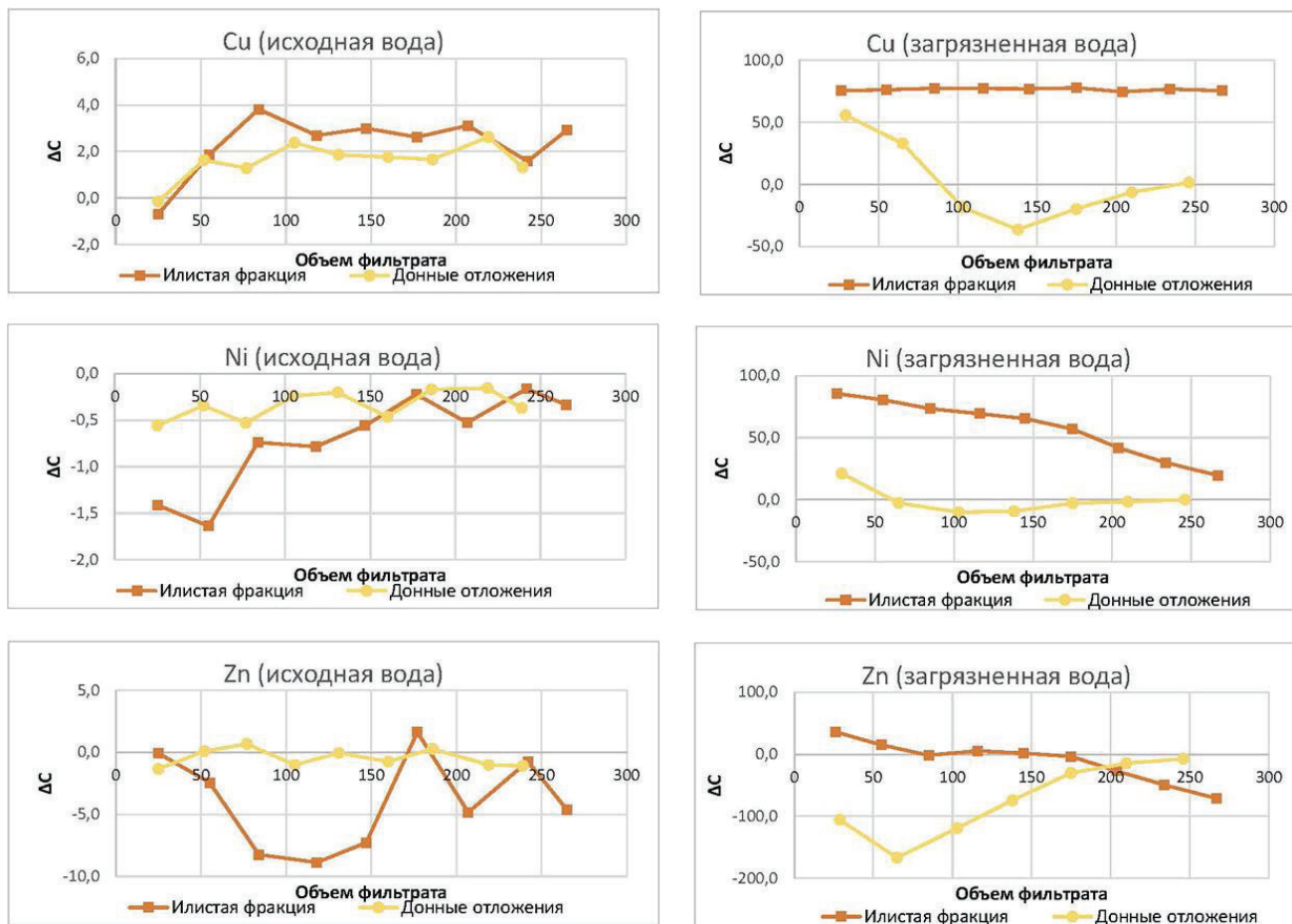


Рис. 1. Адсорбционно-десорбционные кривые для Cu, Ni, Zn.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показывают, что при фильтрации природной воды последовательности элементов в рядах подвижности для донных осадков и илистой фракции схожи между собой. При фильтрации загрязненной природной воды по рассчитанным значениям интегральных коэффициентов взаимодействия видно, что элементы более активно сорбируются илистой фракцией. Самые высокие значения коэффициентов взаимодействия были получены для Be, U, Zn, Sr, Mn, V, Ni. Ряды миграционной подвижности в этом случае для донных осадков и илистой фракции сильно отличаются. Для ряда элементов процесс адсорбции довольно быстро сменяется десорбцией. В отношении редкоземельных элементов можно сказать, что более прочно связываются легкие элементы. Проведение экспериментов по изучению миграционной подвижности элементов в динамических условиях, когда тонкослойная мембрана

из донных осадков и взвеси рассматривается как отдельная адсорбционно-осадительная хроматографическая колонка, позволяет количественно оценить миграцию элементов по коэффициентам взаимодействия в качестве коэффициентов экстракции и задержки и получить ряды миграционной подвижности элементов при взаимодействии поверхностных вод с донными осадками и взвесью.

Работа проведена при финансовой поддержке гранта РФФИ 16-05-00542.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алехин Ю.В., Дроздова О.Ю., Завгородняя Ю.А., Мотузова Г.В. Миграция элементов в подзолистой почве Владимирской Мещеры: лабораторный эксперимент // Вестн. Моск.ун-та. Сер.4. Геология.2013. №6. – С. 53-60.
2. Дроздова О.Ю., Алехин Ю.В., Ильина С.М., Лапицкий С.А., Соколова М.Н. Результаты исследования миграционной подвижности микроэлементов в почвенных горизонтах под воздействием гумусовых и карбоновых кислот // Электрон. научн.-информ. журнал «Вест-

ник Отделения наук о Земле РАН». 2011. – Т. 3, NZ6026. doi:10.2205/2011NZ000156.

3. Дроздова О.Ю., Алехин Ю.В., Ильина С.М., Лапицкий С.А. Результаты исследования миграционной подвижности микроэлементов в почвенных горизонтах под действием гумусовых и карбоновых кислот // Тез. докладов Ежегодного семинара по экспериментальной

минералогии, петрологии и геохимии. (ЕСЭМПГ-2011). – М.: ГЕОХИ. 2011. – С. 20.

4. Лабораторные работы по грунтоведению: учеб. пособие для студентов/ под ред. В.Т.Трофимова и В.А.Королёва; МГУ им. Ломоносова, Геол.фак. - [3-е изд., перераб. и доп.] – М.: КДУ, 2017 г. – 654 с.

EXPERIMENTAL STUDY OF RELATIVE MIGRATION MOBILITY OF TRACE ELEMENTS IN THE INTERACTION OF SURFACE WATER AND SEDIMENTS

Grishantseva E. S., Alekhin Y. V., Bychkova Ya. V., Chervyakova P. S.

*Lomonosov Moscow State University, Geology Faculty, Department of Geochemistry, Moscow, Russia,
e-mail:SHES99@mail.ru*

ABSTRACT: The paper considers the results of an experimental study of the relative migration mobility of trace elements in the interaction of contaminated surface waters and sediments. To study the migration abilities of the elements, a series of dynamic experiments were carried out, when bottom sediments in undisturbed formation and silt fraction of bottom sediments were considered as chromatographic adsorption-precipitation columns, through which conjugated surface waters were filtered, both natural composition and contaminated with trace elements. The resulting series of mobility of trace elements in bottom sediments and of clay fraction.